

Elektronenbeugung mit Femtosekunden Zeitauflösung

-

Analyseverfahren zur Interpretation der Gitteranregung

Von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen genehmigte

Doktorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaft
(Dr. rer. nat.)

von
CARLA STREUBÜHR
aus Duisburg

Gutachter: Prof. em. Dr. Dietrich von der Linde

Gutachter: Prof. Dr. Matias Bargheer

Mitglied der Prüfungskommission: PD Dr. Klaus Sokolowski-Tinten

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Peter Kratzer

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 11 2014

Hiermit erkläre ich,

- dass ich die eingereichte Dissertation selbstständig verfasst habe.
- dass ich die Erlangung des akademischen Grads eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) anstrebe.
- dass ich nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.
- dass die vorliegende Arbeit wurde weder im Aus- noch im Inland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Duisburg, November 2014

Für Hanni.

Inhaltsverzeichnis

Inhalt	vi
1 Einleitung	1
1.1 Einordnung und Zielsetzung	3
2 Physikalische Grundlagen	5
2.1 Der Kristall	5
2.2 Beugung am Gitter	10
2.3 Experimentelle Geometrien zur Elektronenbeugung	13
2.3.1 Transmission der gebeugten Strahlung - TED	14
2.3.2 Reflexion der gebeugten Strahlung - RHEED	16
2.4 Beschreibung der verwendeten Proben	17
2.4.1 Bismut - Kristalline Struktur	19
2.5 Optisches Wellenpaket	22
3 Experimentelle Aufbauten	27
3.1 Gemeinsamkeiten der Anregungs-Abfrage-Experimente	27
3.1.1 Kurzpuls-Laser	29
3.1.2 Elektronenquelle	29
3.2 Aufbau und Verbesserungen des TED-Experiments	31

3.2.1	Elektronenstrahl	31
3.2.2	Mess-Statistik	33
3.2.3	100 <i>kHz</i> -Laser	37
3.3	Aufbau des RHEED-Experiment	42
3.3.1	Limitierung der Zeitauflösung	44
3.3.2	Optimierung der Zeitauflösung	45
3.4	Zusammenfassung der Modifikationen der Aufbauten	54
4	Interpretation der Beugungsbilder	57
4.1	Beugungsbilder ohne Laseranregung	57
4.1.1	Berechnung der Elektronenbeugungsbilder	60
4.1.2	Ausrichtung des Bismutfilmes	66
4.2	Zeitaufgelöste Beugung: Änderungsinterpretation	70
4.2.1	Thermische Bewegung	72
4.2.2	Kohärente Bewegung	75
5	Gittererwärmung kristalliner Proben	77
5.1	Polykristalline Metallfilme	78
5.2	Einkristalline Proben	79
5.3	Bismut - einkristalliner Film	80
5.4	Analyse der thermischen Gitteranregung des Bismut	81
5.4.1	Atomare Bewegung 10 <i>ps</i> nach der Anregung	81
5.4.2	Atomare Auslenkung senkrecht zur Oberfläche	87
5.4.3	Zeitverhalten der Anregung	96
5.5	Vergleich zur Oberflächenanregung	100

6	Akustik in der Beugung	105
6.1	Anregung akustischer Wellen	106
6.2	Anregung von Dichtwellen in Bismuth und Nickel	107
6.3	Theoretisches Modell des akustischen Strains in der Beugung	113
6.4	Zusammenfassung: Dichtewelle	121
7	Weitere Beobachtungen	123
7.1	Zeitkonstanten der Anregung in Nickel	123
7.2	Einfluss der Gestalt der anregenden Laserpulse	125
8	Zusammenfassung und Ausblick	131
8.1	Zusammenfassung der Resultate	131
8.2	Ausblick	134
A	Anhang	137
A.1	Herleitung zur Ermittlung der Absorbierten Fluenz	137
A.2	Funktion zur Anpassung der transienten Streuintensität	139
	Literaturverzeichnis	141
	Danksagung	151

Kapitel 1

Einleitung

In den vergangenen Dekaden haben sich eine Reihe von ultraschnellen Untersuchungsmethoden etabliert, die zum Ziel haben, die zeitlichen Zusammenhänge der mikroskopischen Anregung zu studieren. Im Grunde beruhen sie alle auf dem Prinzip der stroposkopischen Aufnahme. Hierbei wird eine kontinuierliche Bewegung zu unterschiedlichen Zeitpunkten festgehalten. Durch Betrachten der Bilderserie in der Aufnahmereihenfolge kann der Betrachter die Bewegung nachvollziehen und studieren. Was mit der Frage begann, ob es einen Moment gibt, indem ein Pferd, wenn es galoppiert, kein Bein am Boden hat, hat sich zu einem gern angewendeten Verfahren in der modernen Wissenschaft entwickelt. So lassen sich nun auf Basis dieses Verfahrens Momentaufnahmen angeregter Kristalle auf subpikosekunden Zeitskalen gewinnen.

Wenn wir uns einem beliebigen Material widmen, lässt sich dieses in verschiedene Subsysteme zerlegen, die aneinander gekoppelt sind. Hierzu zählen zum einen Elektronen, die in einem Festkörper durch dessen Struktur in Bändern (eine Reihe von unterschiedlichen Energieniveaus) untergebracht sind. Der inhärente Freiheitsgrad des Spins bildet ein weiteres Subsystem, das die magnetischen Eigenschaften der Proben widerspiegelt. Ein letztes Subsystem bildet das Kristallgitter, das aus den Atomrümpfen besteht, die in einer gewissen Periodizität und Symmetrie angeordnet

sind.

Jedes dieser Subsysteme einer Probe lässt sich mittels eines Anrege-Abfrage Experimentes in seiner Reaktion auf eine kurze Anregung mittels Laserpulsen studieren. Im Fall des elektronischen Subsystems wäre es die Photoelektronenspektroskopie [1], die die Besetzung von Elektronenbändern der Festkörperoberfläche abfragt. So kann ein Einblick in die Dynamik der Elektronen auf der Femtosekunden-Zeitskala gewonnen werden. Ein Einblick in die Magnetisierungsdynamik kann mittels zum Beispiel Röntgen-Zirkular-Dichroismus [2, 3] gewonnen werden. Hierbei werden die Unterschiede in der Absorption von entgegengesetzt zirkular polarisierten Photonen ausgewertet. Die zeitlichen Vorgänge in der atomaren Struktur der Probe (Gitterschwingungen, deren Energiequanten Phononen genannt werden) lassen sich mit zeitaufgelösten Beugungsexperimenten [4] festhalten. Die notwendige Ortsauflösung von atomaren Abständen (gemessen in Ångström, $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$) ist bei einer Verwendung von Röntgen- oder Elektronenpulsen gegeben.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden zeitaufgelöste Elektronenbeugungsexperimente durchgeführt. Diese Art von Experimenten hat sich in den letzten Jahren zur Untersuchung der Gitterdynamik bewährt. Durch die Unterschiede in der Beugungsgeometrie ist es möglich, Beugungsbilder mit zahlreichen Reflexen zu diversen Beugungsordnungen aufzunehmen. Der Überblick in den Beugungsbildern bietet die Möglichkeit durch Vergleich der Änderungen einzelner Reflexe die Bewegung in Abhängigkeit von der kristallinen Richtung zu untersuchen.

In dieser Arbeit wird ein Konzept der Beugungsbildanalyse entwickelt und zur Interpretation der Streuintensitätsänderungen in den zeitaufgelösten Beugungsexperimenten angewendet. Das Analyseverfahren ermöglicht neben einer gemittelten Energieerhöhung im Gitter der Probe, auch Aussagen über richtungsabhängige Effekte zu treffen. Des Weiteren wird die Anwendbarkeit der Transmissionselektronenbeugung zur Ermittlung elastischer Eigenschaften des Probenmaterials demonstriert.

1.1 Einordnung und Zielsetzung

In den letzten Jahren wurden in zahlreichen Labors weltweit zeitaufgelöste Elektronenbeugungsexperimente aufgebaut und zur Untersuchung der phononischen Anregung kristalliner Proben angewendet. So wurde das Schmelzen der kristallinen Struktur [5, 6, 7] ebenso wie die Erwärmung [8, 9, 10] untersucht. Einkristalline Proben bieten gegenüber polykristalliner Proben den Vorteil, dass aufgrund der geordneten Struktur auch die Richtung der Schwingungsauslenkung untersucht werden können.

In dieser Arbeit werden zwei Materialien untersucht, die sich als freistehende einkristalline Filme präparieren lassen. Diese sind Bismut und Nickel. Bismut ist ein viel studiertes Material. Das Halbmetall weist zudem eine Reihe von interessanten Besonderheiten auf. So entsteht der Halbmetall-Charakter durch einen sogenannten Peierls-Übergang [11], bei dem eine Bandlücke durch Paarung zu der biatomaren Basis entsteht. Dieser Übergang kann durch intensive optische Anregung aufgehoben werden [12, 13]. Durch die biatomare Basis besitzt Bismut neben den akustischen Moden ebenfalls optische Phononenmoden. Mit Hilfe der Röntgenbeugung ist es möglich, die Streckschwingung der Basis eingehend zu untersuchen [14, 15]. Diese Mode ist unter anderem wegen der Beugungsgeometrie in der Transmissionsbeugung bei senkrechtem Einfall der Elektronen auf die Probenoberfläche nicht sichtbar. Erste Elektronenbeugungsexperimente, die sich mit der Gitteranregung bei kleinen Fluenzen beschäftigt haben, verwendeten zur Interpretation die bekannten Verfahren zur Untersuchung polykristalliner Proben. Die so ausgewerteten transienten Streuintensitätsänderungen ließen sich nur mit zwei unabhängigen Zeitkonstanten anpassen [16].

Nickel ist wegen seiner magnetischen Eigenschaften von wissenschaftlichem Interesse. Es gibt zahlreiche Studien, die sich mit dieser Eigenschaft beschäftigen und zur Erklärung der Beobachtungen weitere Subsysteme wie die Phononen hinzu ziehen, um die Energie- und Impulserhaltung zu gewährleisten. Da diese Experimente nur

indirekten Zugang zu den Freiheitsgraden des Gitters haben, füllen Beugungsexperimente diese Lücke. In den vergangenen Jahren sind bereits erste Beugungsexperimente an Nickel veröffentlicht worden [17, 18], die sich mit der Gitteranregung beschäftigen.

Aus den genannten Gründen, sind die beiden Materialien von weitreichendem Interesse und ihre Antwort auf eine optische Anregung noch nicht vollkommen verstanden. Deshalb wird in dieser Arbeit eine Methode gezeigt, mit der es möglich ist, unterschiedliche Beiträge aus gerichteten und thermischen Bewegungen zu trennen und zu analysieren. Ziel ist es ein vollständigeres Bild der phononischen Anregung der kristallinen Proben zu gewinnen. Hierzu wird ein Verfahren erläutert, mit dem die thermische Anregung des Gitters richtungsabhängig bestimmt werden kann. Mit diesem Modell ist es möglich, die Kopplung von Auslenkungen in verschiedene Kristallrichtungen miteinander zu vergleichen und so ein detaillierteres Bild der Gitteranregung zu erhalten. Ebenfalls kann aus einem Vergleich zur oberflächensensitiven Elektronenbeugung bei streifendem Einfall mit der transmittierenden Beugung eine Aussage zur Anregung der unterschiedlichen abgefragten Gitterbereiche (Oberfläche und Volumen) erfolgen.

Außerdem wird gezeigt, dass die Transmissionsbeugung eine weitere Methode zur Untersuchung von Dichtewellen im Kristall darstellt. Hierzu wird die Ursache der Sichtbarkeit in unterschiedlichen experimentellen Ausrichtungen der Probe relativ zur Einfallsrichtung der Elektronen erläutert. Dies geschieht aus der grundlegenden Beschreibung der Intensitäten im Beugungsbild. Aus den experimentellen Beobachtungen können Informationen über die internen Kopplungen gewonnen werden.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Um einen guten Einstieg in die Ergebnisse dieser Arbeit zu gewährleisten, werden in diesem Kapitel Grundbegriffe der Beschreibung von Kristallen und der Beugung an ihnen dargestellt. Die Zusammenfassung erfolgte mit dem erworbenen Wissen aus Lehrbüchern zur Festkörperphysik [19, 20, 21] und zur Elektronenbeugung [22, 23, 24].

Die Beschreibung des optischen Wellenpakets¹ erfolgt am Ende dieses Kapitels, um die Funktionsweise der Optimierung der Zeitauflösung in den Reflexionsbeugungsexperimenten zugänglicher zu machen.

2.1 Der Kristall

Bereits im antiken Griechenland haben sich die Philosophen Gedanken um den Aufbau und die Struktur der Materie gemacht. So entstand dort das Bild, dass die Materie aus kleinen nicht teilbaren Teilchen besteht, die sie Atome nannten. Heute ist dieses Bild ebenso allgegenwärtig wie der Umstand, dass die Atome aus einem Atomkern und einer Elektronenhülle, die durch die positive Kernladung an ersteren

¹Der Inhalt dieses Kapitels wurde der Mitschrift zu einer Veranstaltung von Herrn em Prof. Dr. von der Linde entnommen, die auf www.physik.uni-due.de/vonderLinde/USP/TiltedPulseFronts_reshaped.pdf zu finden ist. Für ein intensiveres Studium sei auf das Lehrbuch zur Laserphysik [25] verwiesen.

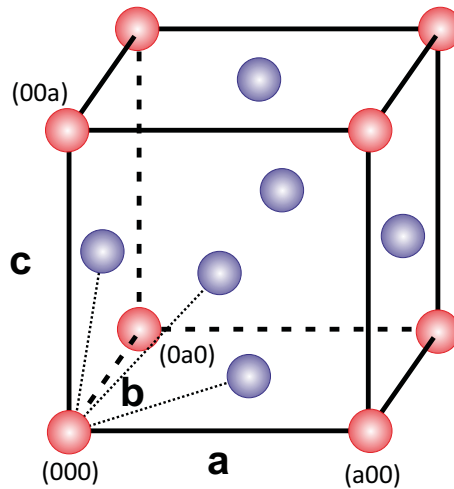


Abbildung 2.1: Darstellung der Einheitszelle des Realraum-Gitters von Nickel (fcc). Die roten Kugeln stellen die Plätze dar, die in der kubischen Beschreibung über Gittervektoren \mathbf{R}_{uvw} erreicht werden können. Die blauen Kugel sind durch die Basis des Kristalls bestimmt.

gebunden sind, bestehen. In der festen Materie bilden die Atome einen Verbund über die Wechselwirkung ihrer Elektronenhüllen. Für diese Verbunde gibt es bestimmte Symmetrien, die aufgrund der Energieminimierung im gesamten Zusammenschluss bevorzugt werden. Bestimmte Strukturen dieser, die eine periodische Anordnung besitzen, werden Kristall genannt. Die Vielzahl der Möglichkeiten bei der Ausbildung von Kristallen ist die Ursache für die Vielfalt der Eigenschaften der Materie.

In der Beschreibung dieser periodischen Anordnungen bedient man sich des Bildes, dass es bestimmte Punkte gibt, an denen sich ein Atomkern befinden kann und diese eine sich periodisch wiederholende Struktur aufbauen. Die kleinste Einheit einer solchen Struktur wird als Einheitszelle bezeichnet. Zur Beschreibung der Symmetrie der Kristalle werden die 14 Bravais-Gitter (siehe [23] S.275-277) herangezogen, die die einfachen Grundstrukturen anhand der Abstände (Gitterkonstanten: a, b, c) und Richtungen, die durch die Winkel α, β und γ angegeben werden, zwischen den verschiedenen Gitterpunkten beschreiben.

Als ein Beispiel ist in Abbildung 2.1 die Einheitszelle von Nickel mit einer flä-

chenzentrierten kubischen Struktur (fcc - „face centered cubic“) gezeigt. Hier sind die Abstände zu allen nächsten Nachbarn gleich groß ($a = b = c$) und ihre Richtungen stehen senkrecht aufeinander. Diese Einheitszelle kann mit den folgenden Basisvektoren beschrieben werden:

$$\begin{aligned}\mathbf{a} &= (a, 0, 0) \\ \mathbf{b} &= (0, a, 0) \\ \mathbf{c} &= (0, 0, a).\end{aligned}$$

Diese Beschreibung erfasst den Kubus der äußeren Atome; alle weiteren Atome werden über die sogenannte Basis hinzugefügt. Diese gibt die Position \mathbf{r}_j der Atome innerhalb der Einheitszelle an. Das fcc-Gitter besitzt bei einer Gitterkonstante a in der kubischen Beschreibung die folgende vieratomige Basis:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_0 &= (0, 0, 0) \\ \mathbf{r}_1 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right) \\ \mathbf{r}_2 &= \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \\ \mathbf{r}_3 &= \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right).\end{aligned}$$

Zu diesem Gitter gibt es eine primitive Einheitszelle, die die kleinste Einheitszelle eines Gitters ist. Im Falle des fcc-Gitters sind die flächenzentrierten Atome die Eckpunkte der primitiven Einheitszelle, die somit nur ein Atom pro Zelle hat. Die Basis der primitiven Einheitszelle, ist entscheidend um eine Aussage über weitere auf der Struktur beruhende Eigenschaften zu treffen. Jeder Kristall lässt sich mit Einheitszellen, die durch drei Vektoren (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) bestimmt sind, und einer atomaren Basis, die solche Punkte in der Zelle erfasst an denen Atome zu finden sind, beschreiben. Durch Verschieben der Einheitszelle um einen Gittervektor

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{uvw} &= u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c} \\ u, v, w &\in \mathbb{Z}\end{aligned}\tag{2.1}$$

lässt sich jedes Atom im Kristall erreichen.

Zur Untersuchung der Kristallstrukturen bedient sich die Wissenschaft seit mehr als einhundert Jahren der Mikroskopie und Beugung, die sowohl mit Röntgenstrahlung als auch mit Elektronen praktiziert werden kann. In der Beugung wird jedoch nicht das reale sondern das reziproke Gitter des Kristalls sichtbar. Bei diesem spiegeln die Gitterpunkte Ebenenscharen des realen Gitters wieder. Aus der Einheitszelle des realen Gitters lassen sich über die folgenden Gleichungen die Basisvektoren des reziproken Gitters berechnen:

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &= 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \\ \mathbf{B} &= 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \\ \mathbf{C} &= 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}.\end{aligned}\tag{2.2}$$

Das Skalarprodukt der Basisvektoren des realen und reziproken Gitters erfüllt die Bedingung, dass es nur dann den Wert 2π hat, wenn es sich um zwei äquivalente Vektoren (z. B. \mathbf{a} und \mathbf{A}) handelt, ansonsten hat es den Wert 0. Dieser Sachverhalt wird, wie folgt, mit dem Kroneker- δ mathematisch zusammengefasst:

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{Y} = 2\pi \delta_{xY}.\tag{2.3}$$

Der Translationsvektor des reziproken Gitters \mathbf{G}_{hkl} , der reziproker Gittervektor genannt wird, hat eine ähnliche Struktur wie der Gittervektor \mathbf{R}_{uvw} :

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{hkl} &= h \cdot \mathbf{A} + k \cdot \mathbf{B} + l \cdot \mathbf{C} \\ h, k, l &\in \mathbb{Z}.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Mit diesem Vektor kann bei Wahl von ganzen Zahlen als Werte für h , k und l jeder Punkt im reziproken Gitter erreicht werden. Das Zahlentripel (hkl) sind die sogenannten Miller-Indizes. Der Lagenabstand oder Netzebenenabstand d_{hkl} zu einem bestimmten reziproken Gittervektor \mathbf{G}_{hkl} entspricht dessen Länge und kann, wie

folgt, ermittelt werden:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|}. \quad (2.5)$$

Die Einheitszelle des reziproken Gitters des fcc-Gitters im Realraum ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Ein Vergleich mit den Bravais-Gittern macht deutlich, dass es sich um eine raumzentrierte kubische Struktur (bcc - „body centered cubic“) handelt, die das zugehörige Beugungsbild des Kristalls bestimmt.

Bei Beugungsexperimenten zur Ermittlung der Kristallstruktur wird die an den Gitterpunkten sitzende atomare Basis durch den Strukturfaktor S_G berücksichtigt².

$$S_G = \left| \sum_j^N f_j \exp(-i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{G}_{hkl})) \right|^2 \quad (2.6)$$

In dieser Gleichung gibt \mathbf{r}_j die Position des j -ten Basisatoms und f_j den zugehörigen atomaren Streufaktor an. Nur wenn der Strukturfaktor größer als 0 ist, existiert ein Reflex im Beugungsbild zu dem Tripel (hkl) . Für ein fcc-Gitter, wie Nickel es besitzt, ist der Strukturfaktor durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$S_G^{fcc} = \left| (1 + e^{-i\pi(l+k)} + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)}) \right|^2. \quad (2.7)$$

An dieser Gleichung ist zu erkennen, dass der Strukturfaktor nur dann ungleich Null ist ($S_G \neq 0$), wenn alle Miller-Indizes (hkl) gerade oder ungrade sind. Somit löschen sich aus den gleichmäßig verteilten Würfeln des reziproken Gitters die Punkte aus, die zu gemischten (hkl) gehören. Die verbleibende Struktur gleicht nun der des bcc Gitters.

²Da im Weiteren dieser Arbeit hauptsächlich von Intensitäten im Beugungsbild gesprochen wird, wurde auf die Definition des Strukturfaktors nach [19] Seite 421 verwendet. Häufiger wird allerdings die Definition des Strukturfaktors als ein Beitrag zur Streuamplitude in Lehrbüchern und Literatur verwendet.

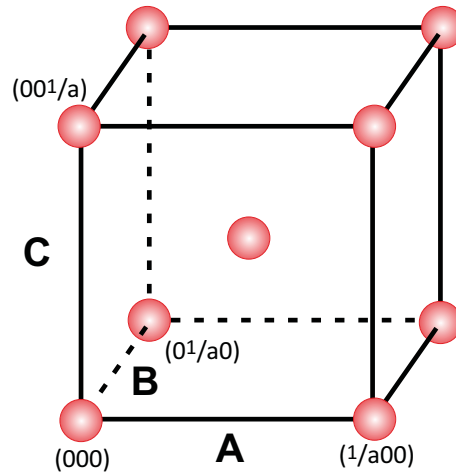


Abbildung 2.2: Darstellung der Einheitszelle des reziproken Gitters von Nickel. Es wird deutlich, dass die Anordnung der Gitterpunkte einem raumzentrierten kubischen Gitter entspricht.

2.2 Beugung am Gitter

Das Grundprinzip der Beugung an einem Kristallgitter ist, dass die Impulsänderung der gebeugten Strahlung einem reziproken Gittervektor entspricht. Dieses Prinzip wird sowohl durch die Bragg-Bedingung als auch durch die Laue-Bedingung der Beugung wiedergeben. Bragg formulierte die mathematische Gleichung für diesen Sachverhalt wie folgt:

$$2 \cdot d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.8)$$

In dieser Gleichung gibt d den Lagenabstand im realen Gitter an, θ ist der Einfallswinkel der Strahlung der Wellenlänge λ zur Oberfläche des beugenden Kristalls und n ist eine ganze natürliche Zahl. Geometrisch betrachtet beschreibt diese Gleichung, dass die Strecke, die die Strahlung innerhalb des Kristalls zurücklegt, einem ganzzahligen Vielfachen ihrer Wellenlänge entsprechen muss, damit nach dem Austritt der Welle die beiden Teilstrahlen positiv (konstruktiv) miteinander interferieren. Diese Bedingung ist genau dann erfüllt, wenn der Winkel θ dem Braggwinkel θ_B zum Netzebenenabstand $d = d_{hkl}$ entspricht. Aus dem Umstellen der Gleichung 2.8

resultiert die Bestimmungsgleichung für den Braggwinkel:

$$\theta_B = \arcsin \left(\frac{\lambda}{2 \cdot d_{hkl}} \right). \quad (2.9)$$

Die Formulierung die Laue wählte, bezieht sich auf das reziproke Gitter und den Impulsübertrag $\Delta \mathbf{k}$ darin:

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{k} &= \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{out} \\ &= \mathbf{G}_{hkl}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

In der Laue-Bedingung, die in Gleichung 2.10 gezeigt ist, ist \mathbf{k}_{in} der Impuls des einfallenden und \mathbf{k}_{out} der des gestreuten Teilchens. Da durch die beugende Wechselwirkung nur die Richtung und nicht der Betrag des einfallenden Impulses geändert wird, kann die Laue-Bedingung als eine Kugel im reziproken Raum visualisiert werden. Diese Kugel, die auch Ewaldkugel genannt wird, hat einen Radius, dessen Länge dem Betrag des einfallenden Impulses entspricht. Alle Punkte des reziproken Gitters, die von dieser Kugel geschnitten werden, erfüllen die Laue-Bedingung und bilden daher die Reflexe im Beugungsbild.

Das Beugungsbild kann allgemein über die Streubedingung der Elektronen im Wellenbild beschrieben werden. Hierin werden die Elektronen über ihre Impulse und das Gitter über die Orte dargestellt. Das Streuvermögen eines dieser Atome wird mit dem atomaren Streufaktor f_j beschrieben. Dieser kann aus der Rutherfordstreuung [24] hergeleitet werden, die die Wechselwirkung und damit Ablenkung der gestreuten Teilchen (Photonen, Elektronen) an der Kernladung beschreibt.

Die Änderung des Elektronenimpulses bei der Beugung an einem Kristallgitter

ist $\Delta \mathbf{k}$. Für den formalen Zusammenhang der Streuamplitude folgt damit:

$$\begin{aligned}
 A_{hkl} &= \sum_{uvw} \sum_j f_j e^{-i(\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_{uvw}) \cdot \Delta \mathbf{k}} \\
 &= \sum_j f_j e^{-i \mathbf{r}_j \cdot \Delta \mathbf{k}} \cdot \sum_{uvw} e^{-i \mathbf{R}_{uvw} \cdot \Delta \mathbf{k}} \\
 &= SA \cdot GF.
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Hierbei beschreibt der erste Term SA das Streuvermögen der Einheitszelle mit den atomaren Streufaktoren f_j und den Positionen \mathbf{r}_j der atomaren Basis des Gitters. Das Betragsquadrat dieses Teils der Streuamplitude ist der Strukturfaktor (S_G , Gleichung 2.6). Der zweite Term GF wird als Gitterfaktor bezeichnet. Er beschreibt den Einfluss der Gitterstruktur und Größe auf das Beugungsbild. Wenn der Impulsübertrag als $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s}$ substituiert und über die endliche Ausdehnung des Kristalls summiert wird, resultiert:

$$GF \cdot GF^* = \frac{\sin^2(\frac{s_A N_a a}{2})}{\sin^2(\frac{s_A a}{2})} \cdot \frac{\sin^2(\frac{s_B N_b b}{2})}{\sin^2(\frac{s_B b}{2})} \cdot \frac{\sin^2(\frac{s_C N_c c}{2})}{\sin^2(\frac{s_C c}{2})}. \tag{2.12}$$

Die Abweichung von der Beugungsbedingung \mathbf{s} wird „excitation Error“ oder Fehlanpassung genannt und in Vielfachen der Basis des reziproken Gitters beschrieben $\mathbf{s} = s_A \mathbf{A} + s_B \mathbf{B} + s_C \mathbf{C}$. In Abbildung 2.5 ist sie als Differenz zwischen der Beugungsbedingung (Ewaldkugel) und dem Punkt des reziproken Gitters im Falle der Transmissionsbeugung zu sehen (grüner Vektor). Die Ausdehnung des Kristalls ist durch $L_a = N_a a$, $L_b = N_b b$ und $L_c = N_c c$ gegeben, wobei N_a , N_b und N_c die maximalen u , v und w sind.

Die Intensität des Reflexes, die im Experiment beobachtet wird, kann über den Zusammenhang

$$I_{hkl} = A_{hkl} A_{hkl}^* \tag{2.13}$$

berechnet werden.

In der Realität ist die Beugungsbedingung näherungsweise in einem Ellipsoid im reziproken Raum erfüllt. Die Ursachen dieser Verbreitung sind vielseitig. So nimmt die Breite und Divergenz des Elektronenstrahls bei der Wechselwirkung mit dem

Kristall Einfluss auf die beobachtete Breite. Außerdem haben die untersuchten Kristalle eine endliche Dicke und werden in einer endlichen lateralen Fläche abgefragt. Im reziproken Raum bedeutet dies eine Verbreiterung der Beugungsbedingung zu den Gitterpunkten durch den Gitterfaktor. Der Effekt, der beschreibt, dass mit abnehmender Kristalldicke die Ausdehnung der Ellipsoide im reziproken Gitter in dieser Richtung anwächst, wird auch „Thin Film Effect“ genannt. Die endliche Ausdehnung des Ellipsoid im reziproken Raum kann durch Drehen der Probe relativ zum einfallenden Elektronenstrahl vermessen werden. Die Auftragung der Beugungsintensität über den Impulsübertrag wird als Rockingkurve bezeichnet und beschreibt das Profil des jeweiligen Ellipsoiden. Eine theoretische Beschreibung des Verlaufes kann in erster Näherung mit Gleichung 2.14 erfolgen. Ein beispielhaftes Profil ist in Abbildung 2.3 für eine Filmdicke von $L = 22 \text{ nm}$ gezeigt.

$$I(s) = \frac{\sin^2\left(\frac{Ls}{2}\right)}{\left(\frac{Ls}{2}\right)^2} \quad (2.14)$$

In der Praxis müssen zusätzlich noch die Eigenschaften der gebeugten Elektronen berücksichtigt werden.

2.3 Experimentelle Geometrien zur Elektronenbeugung

Die Beugungsexperimente, die im Verlauf dieser Arbeit dargestellt werden, wurden in zwei verschiedenen Geometrien durchgeführt. Die Anordnungen zur Beugung der Transmissionselektronenbeugung („Transmission Electron Diffraction“, TED) und der Reflexions-Elektronen-Beugung mit schnellen Elektronen (RHEED, für „Reflection High Energy Electron Diffraction“) sind Abbildung 2.4 dargestellt. Durch die unterschiedlichen Einfallrichtungen und dadurch bedingten Abfragetiefen der Probe unterscheiden sich die reziproken Gitter. Daher werden nun die Beugungsbedingungen der beiden Experimente getrennt voneinander näher betrachtet.

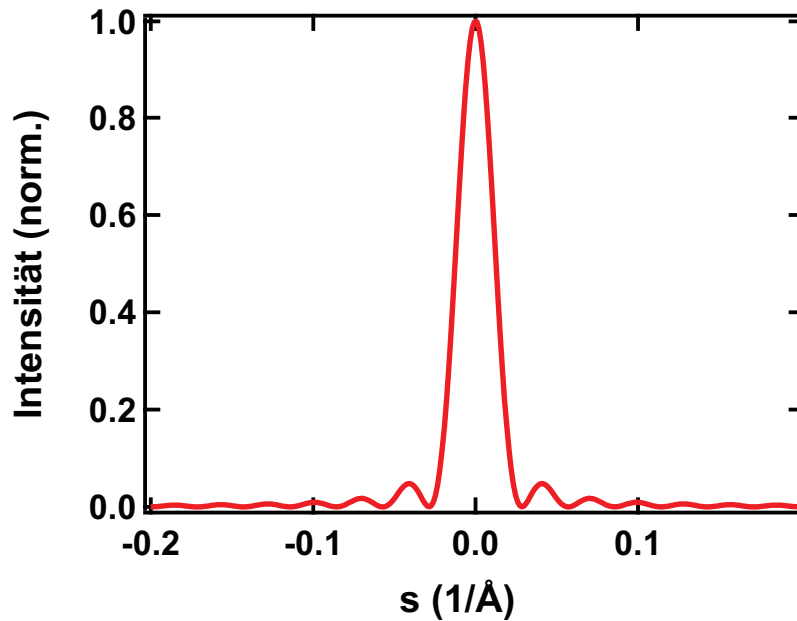


Abbildung 2.3: Darstellung der normierten Beugungsintensität eines Reflexes als Funktion des Impulsübertrags s nach Gleichung 2.14. Hierzu wurde eine Probendicke von 22 nm gewählt.

2.3.1 Transmission der gebeugten Strahlung - TED

In der Transmissionselektronenbeugung tritt die beugende Strahlung durch die Probe hindurch. Damit wird durch die Beugung die gesamte Tiefe der Probe abgefragt, während die laterale Ausdehnung durch den Strahldurchmesser begrenzt ist. Die Dicke einer Probe ist dadurch begrenzt, dass die transmittierten Elektronen maximal einem elastischen Streuprozess unterliegen sollen. Eine Faustregel besagt, dass dies der Fall ist, wenn die Dicke der Probe in der Größenordnung von einem Fünftel der mittleren freien Weglänge der beugenden Elektronen liegt [26]. Dies entspricht Probendicken von circa 20 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV , wie sie im Experiment verwendet wird. Aufgrund der endlichen Dicke der Probe haben die Beugungsmaxima eine gewisse Ausdehnung (s. o.).

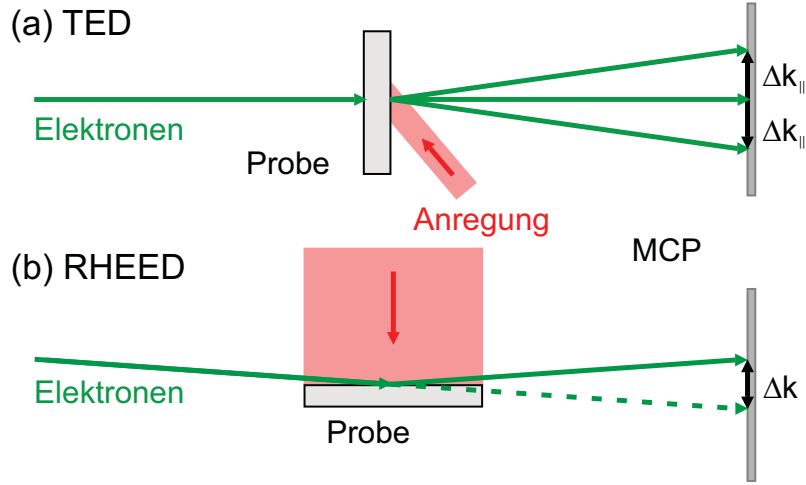


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der experimentellen Beugungsgeometrien TED (a) und RHEED (b). Die eingetragenen Impulsüberträge $\Delta \mathbf{k}$ in beiden Teilen zeigen, dass die größeren in der TED parallel und in der RHEED senkrecht zur Oberfläche der Probe sind.

Der Impuls der beugenden Elektronen ist wesentlich größer als die Abstände zwischen den Punkten des reziproken Gitters ($k_{\text{Elektron}}(30 \text{ kV}) = 88.71/\text{\AA}$, $G_{300, Bi} = 4.81/\text{\AA}$). Die Beugungsbedingung, die durch die Ewaldkugel visualisiert werden kann, schneidet somit zahlreiche Ellipsoide einer Ebene des reziproken Gitters senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektronen. Diese Ebene erhält bei einer Bewegung entlang der z -Richtung den Index $l = 0$.

Abbildung 2.5 zeigt einen Schnitt durch das reziproke Gitter einer dünnen Probe in der Einfallsebene der Elektronen. Der Aufpunkt des Impulsvektors der einfallenden Elektronen \mathbf{k}_{in} hat die Indizierung (000), da für ihn kein Impulsübertrag von dem Gitter auf die Elektronen erfolgt. Die Ewaldkugel der Beugungsbedingung schneidet diesen im Zentrum. Durch die Länge des Impulsvektors ist die Krümmung der Kugel so gering, dass sie zahlreiche weitere Ellipsoide dieser Ebene schneidet. Allerdings liegen diese Schnittpunkte nicht im Zentrum der Gitterpunkte. Die Abweichung, die nach außen hin zunimmt, ist der sogenannte „excitation error“ s . Wie in Abbildung

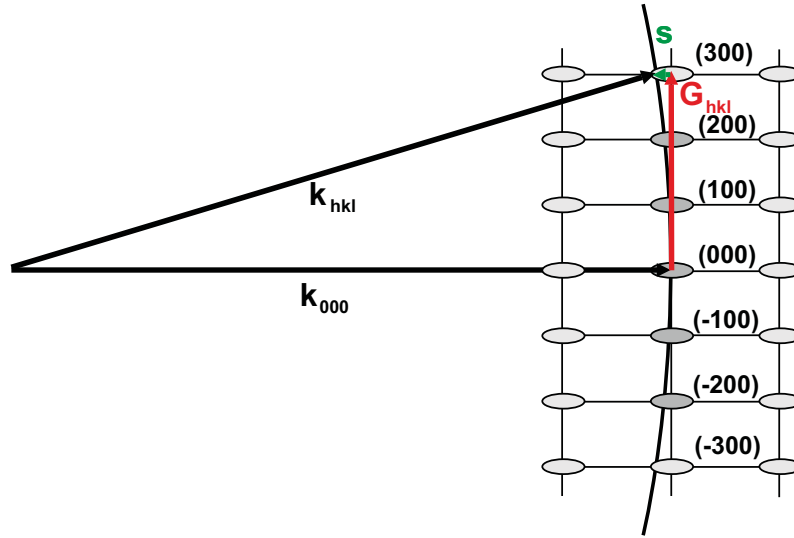


Abbildung 2.5: Darstellung der Beugungsbedingung in der Transmissionsbeugung: Zu sehen ist der Schnitt der Ewaldkugel durch das reziproke Gitter mit den Ellipsoiden der näherungsweise erfüllten Beugungsbedingung, so dass hauptsächlich an einer Ebene mit kleinen Fehlanpassungen s gebeugt wird.

2.5 zu erkennen ist, weist jeder der in der Transmission sichtbaren Gitterpunkte um einen kleinen Beitrag von der Laue-Bedingung ab. In den hier betrachteten Experimenten liegt sie in der Größenordnung von 10^{-2} 1/\AA . Diese Abweichung hat einen großen Einfluss auf die Streuintensitätsänderungen in der zeitaufgelösten Beugung, wie in den folgenden Kapiteln behandelt wird.

In den zeitaufgelösten TED-Experimenten beeinflussen hauptsächlich Auslenkungen die Beugung, die parallel zur streuenden Gitterebene sind. Durch die Wechselwirkung mit der gesamten Filmdicke ist das Experiment sensitiv auf die Änderungen im Volumen des Kristalls.

2.3.2 Reflexion der gebeugten Strahlung - RHEED

Zu Untersuchungen der Struktur der Oberfläche von Kristallen eignen sich schnelle Elektronen unter streifendem Einfall. Dies schränkt die Dicke der abgefragten Probe ein. Im Idealfall findet die Wechselwirkung nur mit einer atomaren Lage statt. Bei

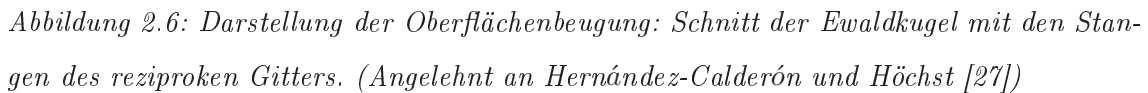
Betrachtung des Gitterfaktors GF für diesen Fall wird deutlich, dass die Punkte des reziproken Gitters zu „Stangen“ entarten. Die Periodizität in lateraler Richtung bleibt erhalten. Die Stangen werden mit zwei Indizes (hk) benannt. Ein Reflex ist immer dann im Beugungsbild zu sehen, wenn die Ewaldkugel diese Stangen schneidet. In Abbildung 2.6 ist dies schematisch dargestellt.

Im realen Experiment haben die Elektronen jedoch eine endlich Eindringtiefe in den Kristall, die von ihrem Einfallswinkel und der mittleren freien Weglänge abhängt. Dadurch werden mehrere atomare Lagen abgefragt und tragen zum Beugungsbild bei. Sie führen zu einer Modulation der Streuintensität auf den Stangen des reziproken Gitters der Oberfläche. Im einfachsten Fall von zwei atomaren Lagen kommt es aufgrund der Differenz der Weglängen zwischen den Teilstrahlen zu Interferenzeffekten zwischen ihnen und dadurch zu einer Modulation der Streuintensität auf den Stangen.

In den zeitaufgelösten Experimenten wird durch den überwiegenden Impulsübertrag entlang der Oberflächennormalen, die Streuintensitätsänderung maßgeblich von Auslenkungen bestimmt, die parallel zu diesem sind. Im Spiegelreflex der Oberfläche (00) sind die beobachteten Änderungen allein auf eine solche Bewegung zurückzuführen.

2.4 Beschreibung der verwendeten Proben

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Änderungen im Gitter nach der Anregung mit femtosekunden Laserpulsen mittels Elektronenbeugung. In einer Vielzahl von Experimenten wurden zum Beispiel ultraschnelle Phasenübergänge [28, 5] oder Gitteraufheizung [29] studiert. In dieser Arbeit werden Bismut und Nickel untersucht, wobei der Schwerpunkt auf den Beobachtungen an Bismut liegt. So wird in Kapitel 5 ausschließlich die Gittererwärmung dieses diskutiert.



Um die Beugungsbilder zu interpretieren, werden die Kristallstrukturen der beiden Elemente benötigt. Bereits zu Beginn dieses Kapitels wurde zur Erläuterung der Eigenschaften eines Kristallgitters auf die Struktur des Nickels näher eingegangen. Die Struktur von Bismut wird im folgenden Unterkapitel näher beschrieben. Die Tabelle

³Die Herstellung der Proben haben fachkundige Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Horn-von Hoegen an der Universität Duisburg-Essen übernommen.

	Bismut (Bi)	Nickel (Ni)
Ordnungszahl Z	83	28
Atomare Masse m_A (amu)	208.98	58.69
Kristallstruktur	Rhomboeder	fcc
Gitterparameter (\AA)	$a = 4.539$ $c = 11.835$	$a = 3.52$
Dichte (10^3kg/m^3)	9.747	8.902
Debyetemperatur Θ_D (K)	119	450
	100 ($T = 300 \text{ K}$)	
Brechungsindex (n+ik) bei 800 nm	$2.8324 + i \cdot 4.5191$	$2.37 + i \cdot 4.21$
Wärmekapazität (J/gK)	0.122	0.444
Schallgeschwindigkeit (km/s)	1.198	4.9
transversal	1.074	3
longitudinal	1.972	6
Grüneisen-Parameter	1.10 (longitudinal [31]) 1.32 (transversal [31])	1.9 [18]

Tabelle 2.1: Zusammenstellung einiger Kenngrößen der Probenmaterialien Bismut und Nickel. Quellen sind [21, 9, 20, 32, 33, 34, 35]

2.1 umfasst einige der Materialkonstanten von Bismut und Nickel.

2.4.1 Bismut - Kristalline Struktur

Die kristalline Struktur von Bismut kann mit einer rhomboedrischen primitiven Einheitszelle mit biatomarer Basis beschrieben werden, wie sie in Abbildung 2.7a) gezeigt wird. Diese Zelle kann durch Elongation entlang der Raumdiagonalen eines kubischen (bcc) Gitters erreicht werden, bei dem ebenfalls das raumzentrierte Atom eine Verschiebung entlang der Raumdiagonalen erfährt, so dass sich der Abstand der Basisatome verkleinert. Hierdurch wird eine Bandlücke in der elektronischen Struktur geöffnet, die zu einer Minimierung der Energie im gesamten Kristall führt.

Dieser Sachverhalt kann mit Hilfe der Peierls-Verschiebung [11] verstanden werden.

Aufgrund eines indirekten Bandüberlapps ist Bismut ein Halbmetall. Es hat eine atomare Masse von $m_{Bi} = 298.89 \cdot amu$ mit der atomaren Masseneinheit $amu = 1.66 \cdot 10^{-27} kg$ und die Ordnungszahl $Z_{Bi} = 83$.

Die primitive Einheitszelle wird in kartesischen Koordinaten so ausgerichtet, dass die Raumdiagonale parallel zur z -Achse ist. In dieser Darstellung resultiert eine Gitterkonstante von $a_{Bi} = 4.539 \text{ \AA}$ in der xy -Ebene und $c_{Bi} = 11.835 \text{ \AA}$ entlang der z -Achse. Die Basisvektoren der primitiven Einheitszellen sind dann:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_r &= \left(0, \frac{a_{Bi}}{\sqrt{3}}, \frac{c_{Bi}}{3}\right) \\ \mathbf{b}_r &= \left(\frac{-a_{Bi}}{2}, \frac{-a_{Bi}}{2\sqrt{3}}, \frac{c_{Bi}}{3}\right) \\ \mathbf{c}_r &= \left(\frac{a_{Bi}}{2}, \frac{-a_{Bi}}{2\sqrt{3}}, \frac{c_{Bi}}{3}\right).\end{aligned}\tag{2.15}$$

Die Basis des Kristalls besteht aus zwei Atomen mit den folgenden Ortsvektoren

$$\begin{aligned}\mathbf{Bi}_1 &= (0, 0, 0) \\ \mathbf{Bi}_2 &= (0, 0, 2 c_{Bi} u_{bi}),\end{aligned}\tag{2.16}$$

wobei $u_{Bi} = 0.234$ gilt. Für die Interpretation ist es zweckmäßig nicht die primitive Einheitszelle sondern eine mit hexagonaler Symmetrie zu wählen, um die Interpretation des Beugungsbildes im späteren zu erleichtern. Die Basisvektoren dieser Zelle können aus der rhomboedrischen Zelle, wie folgt, ermittelt werden:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_H &= \mathbf{b}_r - \mathbf{a}_r \\ &= \left(\frac{-a_{Bi}}{2}, \frac{-\sqrt{3} a_{Bi}}{2}, 0\right)\end{aligned}\tag{2.17}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_H &= \mathbf{c}_r - \mathbf{b}_r \\ &= (a_{Bi}, 0, 0)\end{aligned}\tag{2.18}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{c}_H &= \mathbf{a}_r + \mathbf{b}_r + \mathbf{c}_r \\ &= (0, 0, c_{Bi}).\end{aligned}\tag{2.19}$$

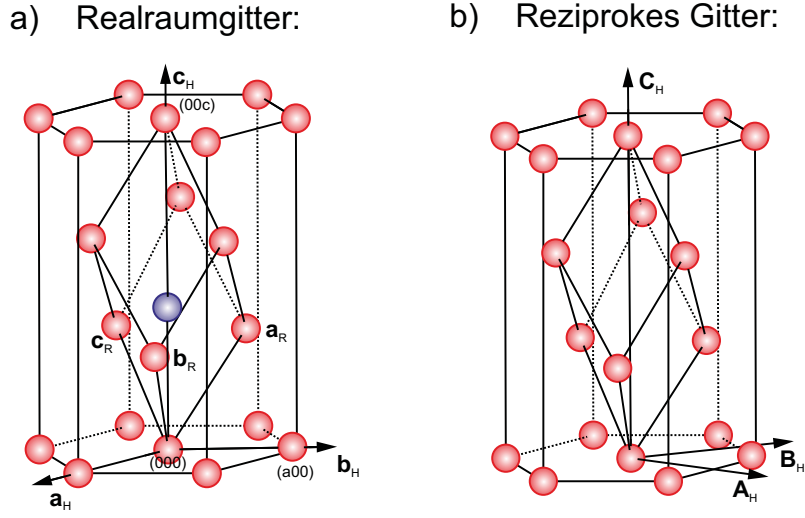


Abbildung 2.7: Darstellung der Einheitszelle des Bismut (Rhomboider und Hexagon): a) Realraumgitter und b) reziproken Gitters.

Die atomare Basis muss ebenfalls um vier Atome ergänzt werden, um alle Gitterpunkte der in Abbildung 2.1 gezeigten Zelle einzuschließen.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{Bi}_3 &= \frac{\mathbf{a}_h}{3} + \frac{2\mathbf{b}_h}{3} + \frac{\mathbf{c}_h}{3} \\
 \mathbf{Bi}_4 &= \frac{\mathbf{a}_h}{3} + \frac{2\mathbf{b}_h}{3} + \frac{\mathbf{c}_h}{3} + \mathbf{Bi}_2 \\
 \mathbf{Bi}_5 &= \frac{2\mathbf{a}_h}{3} + \frac{\mathbf{b}_h}{3} + \frac{2\mathbf{c}_h}{3} \\
 \mathbf{Bi}_6 &= \frac{2\mathbf{a}_h}{3} + \frac{\mathbf{b}_h}{3} + \frac{2\mathbf{c}_h}{3} + \mathbf{Bi}_2
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Das reziproke Gitter des Bismuts kann in hexagonaler Notation aus den Gleichungen 2.2 und 2.17 ermittelt werden.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A}_H &= 2\pi \left(0, \frac{-2}{\sqrt{3}a_{Bi}}, 0 \right) \\
 \mathbf{B}_H &= 2\pi \left(\frac{1}{a}, \frac{-1}{\sqrt{3}a_{Bi}}, 0 \right) \\
 \mathbf{C}_H &= 2\pi \left(0, 0, \frac{1}{c_{Bi}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

Der Netzebenenabstand kann somit aus dem reziproken Gittervektor über die Gleichung

chung 2.5 ermittelt werden:

$$d_{hkl,Bi} = \frac{a_{Bi}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a_{Bi}}{c_{Bi}}\right)^2}}. \quad (2.22)$$

Für den geometrischen Strukturfaktor für diese Zelle folgt unter Anwendung der Gleichung 2.6:

$$S_G^{Bi} = \left| \left(1 + e^{\frac{-2\pi i}{3}(h+2k+l)} + e^{\frac{-2\pi i}{3}(2h+k+2l)} \right) \cdot \left(1 + e^{-4\pi u_{Bi} l} \right) \right|^2. \quad (2.23)$$

Da sowohl die hexagonale als auch die rhomboedrische Darstellung verwendet werden kann, ist es möglich die Indizierung zu wechseln. Der Übergang von der hexagonalen zur rhomboedrischen Notation kann mittels des Gleichungssatz 2.24 geschehen. Er wurde über die Bedingung ermittelt, dass beide Darstellungen des Gitters äquivalent sind.

$$\begin{aligned} h_r &= \frac{1}{3}(-2h - k + l) \\ k_r &= \frac{1}{3}(h - k + l) \\ l_r &= \frac{1}{3}(h + 2k + l) \end{aligned} \quad (2.24)$$

2.5 Optisches Wellenpaket

In dieser Arbeit werden Pulse von Kurzpulslasern genutzt, um die optische Anregung-Elektronen Abfrage Experimente durchzuführen. Die Pulse erzeugen zum einen die Elektronen, zum anderen werden sie zur Anregung der Gitterschwingungen im Probenmaterial benötigt. Daher werden nun die Pulse bzw. Wellenpakete des Lasers betrachtet. Der Einfachheit halber wird zunächst nur die Ausbreitung in eine Richtung, entlang der z -Achse, betrachtet.

Ein Wellenpaket $E(z, t)$, das sich mit der Zeit t im Raum entlang z ausbreitet, kann aus der Superposition ebener Wellen mit den Amplituden $\Phi(\omega)$ und der spektralen Phase $\varphi(\omega) = k(\omega) \cdot z$ beschrieben werden:

$$E(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\omega) e^{ik(\omega) \cdot z} e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.25)$$

Mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung der spektralen Phase um eine zentrale Frequenz ω_0 bis zur zweiten Ordnung lassen sich die Eigenschaften der Phasen- und Gruppen-Geschwindigkeit des Wellenpakets, ebenso wie die Dispersion der Gruppenverzögerung gewinnen:

$$\begin{aligned}
 \varphi(\omega) &= \varphi(\omega_0) + \varphi'(\omega_0)(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\varphi''(\omega_0)(\omega - \omega_0)^2 + \dots \\
 &= \varphi_0 + \varphi'_0(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\varphi''_0(\omega - \omega_0)^2 \\
 &= k_0 z + k'_0 z(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}k''_0 z(\omega - \omega_0)^2.
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Durch Einsetzen dieser Entwicklung in das Wellenpaket ergibt sich:

$$E(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\omega) e^{-i(t-k'_0 z)(\omega-\omega_0)} e^{\frac{i}{2}k''_0 z(\omega-\omega_0)^2} d\omega e^{-i(\omega_0 t - k_0 z)} \tag{2.27}$$

$$= e^{-i(\omega_0 t - k_0 z)} \cdot A(t - T_g) \text{ mit } T_g = k'_0 z. \tag{2.28}$$

In dieser Darstellung ist gut zu erkennen, dass sich das Wellenpaket in Form einer Trägerwelle mit einer Einhüllenden beschreiben lässt. Die Einhüllende des Wellenpakets $A(t - T_g)$ beschreibt die Form des Pakets und wie es sich als Ganzes in der Zeit mit einer Gruppenverzögerung T_g bewegt, während die Trägerwelle die interne Phase selbigens umfasst. Die Bewegung einer Position mit konstanter Phase erfolgt mit der Phasengeschwindigkeit v_p , die wie folgt definiert ist:

$$\begin{aligned}
 -\omega_0 t + k_0 z &= \textit{konstant} \\
 \text{oder } z &= v_p \cdot t \\
 \Rightarrow v_p &= \frac{\omega_0}{k_0}
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

Die Fortbewegung eines Orts mit konstanter Amplitude erfolgt mit der Gruppengeschwindigkeit v_g des Wellenpakets.

$$\begin{aligned}
 t - T_g &= \textit{konstant} \\
 \text{oder } z &= v_g \cdot t + \textit{konstant}' \\
 \Rightarrow v_g &= \frac{1}{k'_0} = \left(\left(\frac{dk}{d\omega} \right)_{\omega=\omega_0} \right)^{-1}
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

Eine Verformung des Wellenpakets wird mit der Gruppenverzögerungsdispersion (GDD - group delay dispersion) beschrieben. Sie ergibt sich aus dem quadratischen Term der Taylorentwicklung der spektralen Phase.

$$\varphi_0'' = k_0'' z = \frac{dT_g}{d\omega} \quad (2.31)$$

Der Übergang zur dreidimensionalen Darstellung erfolgt durch eine Erweiterung des Wellenvektors $k(\omega)$ zu $\mathbf{k}(\omega)$ und z zu \mathbf{r} in dem entsprechenden Raum. Die spektrale Phase wird dadurch zum Skalarprodukt $\varphi(\omega) = \mathbf{k}(\omega) \cdot \mathbf{r}$. Bei einer Entwicklung analog zum eindimensionalen Fall resultiert dann:

$$T_g = \mathbf{k}'_0 \cdot \mathbf{r} \quad \text{Gruppenverzögerung} \quad (2.32)$$

$$\varphi_0'' = \mathbf{k}''_0 \cdot \mathbf{r} \quad \text{GDD} \quad (2.33)$$

In diesem Fall bewegen sich die Ebenen mit konstanter Trägerphase mit der Phasengeschwindigkeit v_p in die Richtung von \mathbf{k}_0 .

$$\begin{aligned} -\omega_0 t + \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} &= \text{konstant} \\ \text{oder } \mathbf{r} \cdot \frac{\mathbf{k}_0}{k_0} &= \text{konstant} + v_p t \\ \Rightarrow v_p &= \frac{\omega_0}{k_0} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Ähnlich verhält es sich mit den Ebenen konstanter Amplitude, die sich mit der Gruppengeschwindigkeit v_g in die Richtung von \mathbf{k}'_0 fortbewegen.

$$\begin{aligned} t - T_g &= \text{konstant} \\ \text{or } \mathbf{r} \cdot \frac{\mathbf{k}'_0}{k'_0} &= v_g \cdot t + \text{konstant}' \\ \Rightarrow v_g &= \frac{1}{k'_0} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Es können ebenfalls Ebenen mit konstanter Pulsdauer bestimmt werden. Diese bewegen sich nicht fort, aber die gemessene Pulsdauer hängt von $\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}''_0$ ab.

$$\varphi_0'' = \mathbf{k}''_0 \cdot \mathbf{r} = \text{konstant} \quad (2.36)$$

Es bleibt festzuhalten, dass, wenn ein Wellenpaket einem dispersiven Medium begegnet, die Ausbreitungsrichtungen der Phasen und Amplituden nicht übereinstimmen müssen. Durch eine gezielte Wahl des Mediums kann eine gewünschte relative Schräglage der Ebenen mit konstanter Phase zu denen mit konstanter Amplitude erzeugt werden.

Kapitel 3

Experimentelle Aufbauten

Im Folgenden werden die beiden experimentellen Aufbauten beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf den durchgeführten Verbesserungen der Apparaturen. So wird dargestellt, wie unter anderem der Detailreichtum der Beugungsbilder der TED-Experimente erhöht, und die Zeitauflösung der RHEED-Experimente¹ verbessert wurde.

3.1 Gemeinsamkeiten der Anrege-Abfrage-Experimente

Um die atomare Bewegung in einem Kristallgitter untersuchen zu können, wird ein Instrument benötigt, das die notwendige Zeit- (typische Zeitskala atomarer Bewegung: $ps = 10^{-12} s$) und Ortsauflösung (typische Abstände im Kristallverbund: $\text{\AA} = 10^{-10} m$) besitzt. In der Regel werden diese durch eine Kombination aus optischer Anregung, mittels kurzer ($fs = 10^{-15} s$) Laserpulse und beugender Abfrage, z. B. Röntgenbeugung oder wie hier Elektronenbeugung, realisiert. Um ein zeitaufgelöstes Beugungsexperiment durchführen zu können, wird, neben einer geeigneten

¹Diese Experimente und Verbesserungen wurden in Zusammenarbeit mit Frau A. Kalus, die mit dem RHEED-Experiment vertraut ist, durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in zwei Veröffentlichungen publiziert [36, 37].

Probe, ein Laser mit kurzen Pulsen und passender Repetitionsrate benötigt.

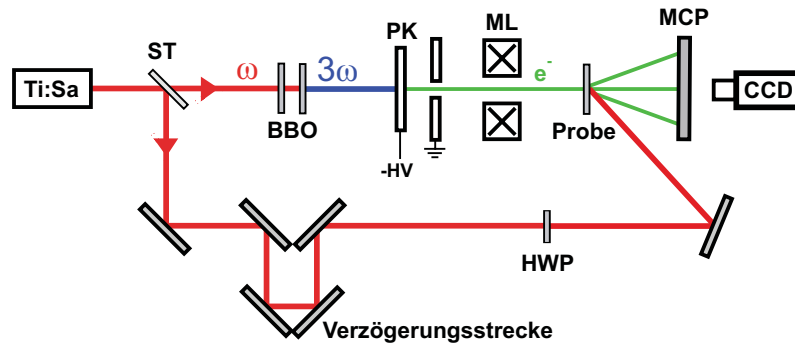


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Elektronenbeugungsaufbaus in Transmission. Die Ti:Sa-Laserpulse werden in Anfrage und Abfragepulse am Strahlteiler (ST) gespalten. Nachdem die Frequenz des abfragenden Pulses verdreifacht wurde (BBO - Nichtlineare Kristalle), erzeugen sie in der Elektronenkanone (HV - Hochspannung, PK - Photokathode) die Elektronenpulse die mit der Magnetlinse (ML) auf den Detektor abgebildet werden (MCP - Vielkanalplatte mit anschließendem Phosphorschirm, CCD - Kamera zur Betrachtung der Beugungsbilder auf dem Phosphorschirm). Die anregenden Pulse können in ihrer Ankunftszeit an der Probe verzögert und ihrer Polarisation (HWP - $\lambda/2$ -Platte) manipuliert werden.

Die verwendeten experimentellen Apparaturen zur zeitaufgelösten Elektronenbeugung bestehen beide aus einem Kurzpulslasersystem, einer Photoelektronenkanone, die in eine Vakuumkammer mit der Probe samt Halterung integriert ist, und einem Vielkanalplatten („multi-channel-plate“ - MCP) - Phosphorschirm Detektor, der mit einer CCD-Kamera betrachtet wird. In diesem Abschnitt wird auf die Funktionsweise einiger Komponenten und die Besonderheiten der verschiedenen experimentellen Geometrien (Transmission und Reflexion der beschleunigten Elektronen) eingegangen.

3.1.1 Kurzpuls-Laser

Zentrales Element der Experimente ist der Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa-Laser) mit einer zentralen Wellenlänge von 800 nm und einer Repetitionsrate im kHz -Bereich. Das Lasersystem bedient sich der sogenannten „Chirped-Pulse-Amplification“ (kurz CPA), bei der die zu verstärkenden Pulse des Oszillators mit einer Repetitionsrate im MHz -Bereich zeitlich gestreckt, verstärkt und zum Schluss rekomprimiert werden. Auf diese Weise entstehen Laserpulse mit einer Halbwertsbreite von 50 fs und einer mittleren Leistung im mW -Bereich.

Für die Anrege-Abfrage Experimente werden diese Pulse geteilt. Ein Teil wird zur optischen Anregung verwendet und kann mit den im Aufbau enthaltenen optischen Komponenten in der Leistung, Polarisierung und der relativen Ankunftszeit an der Probe variiert werden. Die relative Ankunftszeit wird über eine Verzögerungsstrecke kontrolliert, mit der der zurückgelegte Weg der Pulse verkürzt oder verlängert werden kann. Die Frequenz des zweiten Teils des Pulses wird verdreifacht ($\lambda = 266\text{ nm}$) und auf die Photokathode der Elektronenquelle fokussiert.

3.1.2 Elektronenquelle

Ein weiteres Kernstück der Beugungsexperimente ist die Elektronenquelle. Hierbei handelt es sich im Prinzip um einen Plattenkondensator, bei dem die Kathode auf negativem Potential (-17 kV bis -30 kV) liegt. In das abgerundete Profil (ein sogenanntes Rodogowski-Profil) der Kathode ist ein mit Gold beschichtetes Saphirplättchen eingelassen (Details siehe [38]). Durch Bestrahlung mit der dritten Harmonischen des Lasersystems (THG) werden aus dem Goldfilm Elektronenpakete emittiert. Diese werden in dem Kondensator zur Anode hin beschleunigt. Durch ein Loch in der Anode treten die beschleunigten Elektronen aus und stehen als Puls für das Experiment zur Verfügung. Die Wellenlänge der Photoelektronen ist über ihre de-Broglie-Wellenlänge gemäß Gleichung 3.1 gegeben:

$$\lambda_{\text{Elektron}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e e U}} \quad (3.1)$$

Hier ist h das Plank'sche Wirkungsquantum, m_e die Elektronenmasse, e die Elementarladung, und U die Beschleunigungsspannung der Elektronen. Aus ihr kann der Impuls der Elektronen $k_{\text{Elektron}} = 2\pi/\lambda_{\text{Elektron}}$ bestimmt werden, der zur Interpretation der Beugungsbilder benötigt wird.

Das Elektronenpaket wird mittels einer Magnetlinse auf ein MCP mit anschließendem Phosphorschirm fokussiert. Da es innerhalb des Elektronenpulses, weil er aus ein paar tausend Elektronen besteht, zu einer gegenseitigen Abstoßung der Elektronen (Coulombwechselwirkung) kommt, verlängert sich der Puls in seiner Ausbreitungsrichtung mit zunehmender zurückgelegter Wegstrecke [39, 40]. Um diesen Effekt der Coulombabstoßung während der Wechselwirkung mit der Probe möglichst klein zu halten, wird sie so nah wie im jeweiligen Experiment möglich hinter die Magnetlinse montiert und die Beschleunigungsstrecke auf wenige mm begrenzt. Um sowohl die hohen Feldstärken (einige kV/mm) in der Elektronenkanone halten zu können als auch die Wechselwirkung mit Materie, die nicht zur untersuchten Probe gehört, gering zu halten, befindet sich das Experiment von der Elektronenquelle bis hin zur Detektion im Vakuum.

Mit den Beugungsexperimenten in Transmission und Reflexion kann die atomare Bewegung nach der Laseranregung sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche untersucht werden (vergleiche Kapitel 2.3). Aus dem Vergleich der Ergebnisse in den beiden Geometrien resultiert ein vollständiges Bild der Gitteranregung.

Wie in der Einleitung erwähnt, liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit nicht darin, die Gitteranregung zu bestätigen, sondern diese quantitativ zu untersuchen. Daher wird ein funktionsfähiger Aufbau benötigt, der zusätzlich eine möglichst hohe Stabilität aufweist. Dazu wurden einige Schritte zur Verbesserung des Aufbaus im Rahmen der Minimierung statistischer Fehler, der Optimierung der Elektronenstrahlqualität, und der Erhöhung der Zeitauflösung gemacht.

In den folgenden Unterkapiteln wird daher näher auf die beiden Experimente und ihre Erweiterungen eingegangen.

3.2 Aufbau und Verbesserungen des TED-Experiments

Der schematische Aufbau der Transmissionsexperimente ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Anregung an der Austrittsseite der Elektronen (Rückseite der Probe) unter einem Winkel von 40° zur Probenoberfläche erfolgt. Die Zeitauflösung in den Experimenten ist neben der Verbreiterung der Elektronenpulse durch interne Coulombabstoßung auch durch eine Differenz der Geschwindigkeiten von Anregung und Abfrage begrenzt. Durch den Einfallswinkel der anregenden Pulse von 40° zur Probenoberfläche in dem TED Experiment tritt eine zeitliche Verbreiterung auf. Diese weist eine parallele Geschwindigkeitskomponente $c_p = \cos(40^\circ) \cdot c = 2.297 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ auf. Die zeitliche Verbreiterung der Anregung bei einem Durchmesser des Strahlprofils von 1 mm beträgt 4.4 ps . Der Durchmesser des Elektronenstrahls an der Probe beträgt etwa $200 \mu\text{m}$. Dadurch ergibt sich eine Limitierung der Zeitauflösung auf 0.87 ps .

Im Folgenden werden Aspekte des Aufbaus besprochen, die zu Verbesserungen in der Mess-Statistik und dem Beugungsbild führen.

3.2.1 Elektronenstrahl

Zur fehlerfreien Darstellung der Kristallstruktur wird idealer Weise ein Elektronenstrahl benötigt, der absolut parallel ist. In der Realität weist der Elektronenstrahl immer eine Divergenz auf. Die Konsequenz daraus ist eine Verbreiterung des Streuvektors. Um diese möglichst klein zu halten, muss zum einen eine sehr gut korrigierte Magnetlinse, zum anderen einen Elektronenstrahl mit einer hohen Kohärenzlänge verwendet werden. Die Dimension der Elektronenquelle wird durch das Austrittsloch in der Anode und dem Durchmesser des Fokus des Laserstrahls auf der Photokathode bestimmt. Mit einem Lochdurchmesser von $100 \mu\text{m}$ [38] kann die Strahlqualität nicht durch den Fokus des Laserstrahls beeinflusst werden. Daher wurde die Anode

modifiziert, indem der Lochdurchmesser auf 5 mm vergrößert wurde. Bei starker Fokussierung der THG auf $9\text{ }\mu\text{m}$ wird mit der modifizierten Anode eine Änderung der Divergenz des Elektronenstrahls beobachtet.

Abbildung 3.2 zeigt die Profile des gebeugten Elektronenstrahls bei Verwendung der verschiedenen Anoden. Hier sind die Profile der Beugungsmaxima vor (grün)

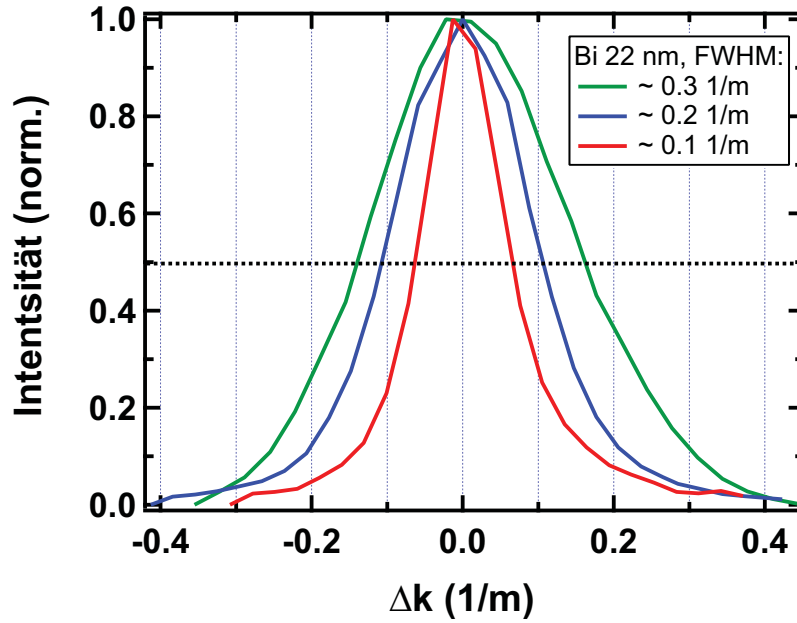


Abbildung 3.2: Auftragung des Profils eines Beugungsmaximums von Bismut für drei Stufen der Optimierung (grün- $100\text{ }\mu\text{m}$ Anodenbohrung, blau- 5 mm Anodenbohrung, rot- große Bohrung und Verwendung des 100 kHz -Verstärkers). Es ist zu Erkennen, dass die Vollehalbwidthsbreite des Maximums durch die Maßnahmen abnimmt und somit die Ortsauflösung verbessert wird.

und nach (blau) der Optimierung gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die volle Halbwertsbreite um etwa einen Faktor 1.5 verkleinert wurde. Beim Vergleich älterer Beugungsbilder mit jenen der verbesserten Fokussierung fällt auf, dass im Untergrund viele weitere Reflexe sichtbar werden, die zu anderen Ebenen des reziproken Gitters gehören. Dies ist durch die verbesserte Mittelung und eine andere Strahldivergenz möglich. Das rote Profil in Abbildung 3.2 entspricht der Verwendung eines anderen Laserverstärkers, der im Folgenden näher betrachtet wird, unter Nutzung der Elek-

tronenquelle mit einer 5 mm Bohrung in der Anode. Der Verstärker wird in Kapitel 3.2.3 vorgestellt. Mit diesem wird die Fokussierbarkeit des Elektronenstrahls durch Verringerung der Anzahl der Elektronen pro Pulse verbessert. Das rote Profil ist um etwa einen Faktor 2 kleiner als das blaue Profil.

3.2.2 Mess-Statistik

Im Experiment ist die Anzahl der Elektronen pro Puls wegen der internen Coulombabstoßung auf ein paar Tausend begrenzt, um ein Beugungsexperiment mit gewünschter Zeitauflösung zu erhalten. Dadurch bleiben nur wenige Elektronen pro Puls in einem Beugungsreflex übrig. Um eine Streuintensitätsänderung von 1% in den Beugungsbildern zu sehen, müssen wegen der Abnahme des statistischen Fehlers mit $1/\sqrt{N}$ (N - Anzahl der detektierten Elektronen) $N = 10000$ Elektronen pro Messpunkt detektiert werden. Dazu ist eine sehr lange Akkumulationszeit notwendig, die ein stabiles Messsystem erfordert. In diesem Abschnitt werden Details des optischen Aufbaus und der Durchführung der Messung dargestellt, die zur Stabilität des Experimentes beitragen.

Der optische Aufbau, der detailliert in Abbildung 3.3 zu sehen ist, umfasst zur Diagnostik und Überwachung der Stabilität des Lasers Photodioden und Kameras an für das Experiment entscheidenden Stellen. Auf diese Weise werden die Leistung der Fundamentalen (PD1), sowie der zweiten (PD2) und der dritten Harmonischen (PD3) aufgenommen, um die Leistung und Pulslänge während der Messungen zu überwachen. Die Positionsstabilität wird mittels einer kommerziellen Strahllagestabilisierung gewährleistet, die aus je zwei piezogetriebenen Spiegeln (A1 und A2) und positionsempfindlichen Photodioden (D1 und D2) besteht. Im optischen Aufbau sind die positionsempfindlichen Photodioden so im Strahlengang positioniert, dass die Strahlposition auf dem zweiten Spiegel (A2) mit der ersten Diode (D1) und die Position der dritten Harmonischen auf den letzten Spiegeln zur Photokathode mit der zweiten Diode (D2) festgehalten und stabilisiert wird. Bewegt sich der Strahl auf den Detektoren, werden die Spiegel so angesteuert, dass die ursprüngliche

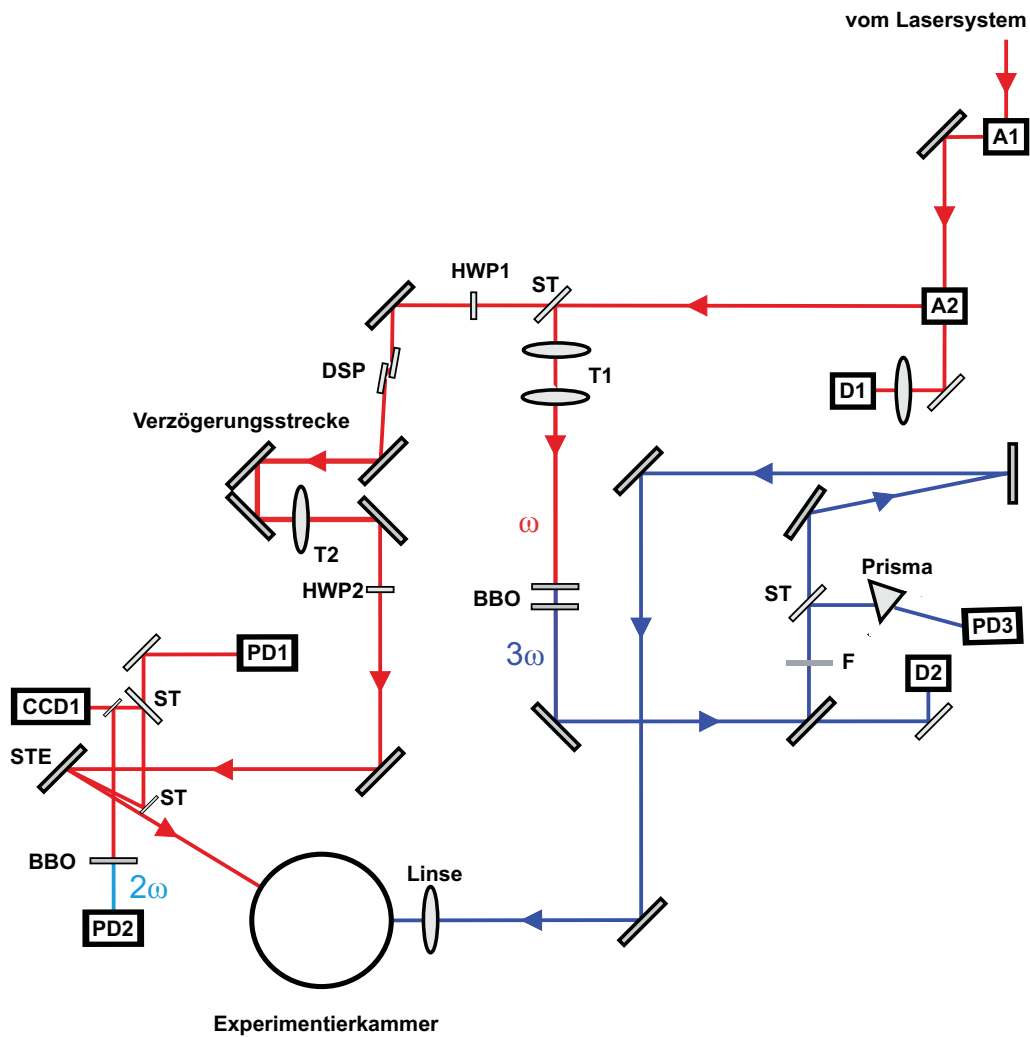


Abbildung 3.3: Darstellung des verwendeten optischen Versuchsaufbaus zur Transmissions-elektronenbeugung. Die Laserpulse des Ti:Sa-Lasers werden an einem Strahlteiler (ST) in den Anregimpuls, der über eine Verzögerungsstrecke zur Probe geführt wird, und den Abfrageanteil, der frequenzverdreifacht an zwei nichtlinearen optischen Kristallen (BBO) den Elektronenimpuls erzeugt, geteilt. (Weitere Bezeichnungen: PD- Photodiode, CCD1- (Charge Coupled Device) Kamera zur Aufnahme des Strahlprofiles; Strahlagestabilisierung: A - Piezogetriebene Spiegel, D - Positionsempfindliche Photodioden; HWP - Halb-Wellen Platten; DSP - Dünnschichtpolarisator; F - Filter; T - Teleskop; STE - letzter Strahlteiler der Anregung; Abbildung nach [38] S.64)

Strahlposition wieder erreicht wird. Der Schwerpunkt der Fundamentalen mit einem Strahldurchmesser von 1 mm auf der Strahlprofilkamera bewegt sich innerhalb der Messzeit bei typischen Längen der Verzögerungsstrecke nicht weiter als $10\text{ }\mu\text{m}$. Die auf diese Weise erreichte gute Positionsstabilität in dem Aufbau wird für die Messungen, die über Nacht durchgeführt werden, benötigt.

Ein weiteres hilfreiches Detail ist die Strahlprofilkamera (CCD1). Diese ist so positioniert, dass der Strahlweg vom letzten Strahlteiler (STE) zu der Probe der selbe ist wie zur Kamera. So kann das Profil und die Position des anregenden Pulses auf der Probe überwacht werden. Weitere Details des optischen Aufbaus können der Abbildung 3.3 entnommen werden.

Eine weitere Kamera, mit der sich die Probe in der Vakuumkammer betrachten lässt, wurde installiert, um die Position des anregenden Pulses auf der Probe direkt überwachen und justieren zu können. Dies geschieht anhand der Reflexion und Streuung an der Probe sowie dem Probenhalter. Mit dem Bild dieser Kamera kann so, bei bekannter Elektronenstrahlposition auf der Probe, der anregende optische Puls mit dem abfragenden Elektronenpuls in räumliche Deckung gebracht werden. Diese ausgefeilte Methode ist notwendig, weil die anregenden und abfragenden Pulse von verschiedenen Seiten auf die Probe fallen, wie in den Abbildungen zum Aufbau (3.1 und 3.3) dargestellt.

Die Position des Elektronenstrahls wird mittels Kanten und Bohrungen am Probenhalter und somit durch dessen Verschwinden auf dem MCP bestimmt. Die Positionierung wird durch die Betrachtung des Kamerabildes oder eines Fotos der Probe unterstützt. Zum Finden des zeitlichen und räumlichen Überlappens ist dies eine große Hilfe. Eine genauere örtliche Positionierung erfolgt über eine Optimierung des transienten Effekts, der als eine Änderung der Streuintensität oder Position des über einen bestimmten Bereich integrierten Elektronensignals im Beugungsbild sichtbar wird [38]. Indem die Länge der Verzögerungsstrecke variiert wird, lässt sich die zeitliche Überlappposition bestimmen.

Das gesamte Experiment wird mit Hilfe eines LabView-Programms gesteuert. Mit diesem lässt sich die Probenposition relativ zum Elektronenstrahl variieren. Gleichzeitig können die unterschiedlichen Kamerabilder beobachtet und die Leistung des Lasers überwacht werden. Ebenfalls kann die Pumpleistung durch Ansteuerung eines piezogetriebenen Rotationstisches (HWP1), in dem sich eine $\lambda/2$ -Platte befindet, kontrolliert und eingestellt werden. Ein weiterer piezogetriebener Rotationstisch (HWP2) ermöglicht die Variation der Polarisierung des anregenden Strahls.

Die zeitaufgelöste Messung selbst wird ebenfalls mit diesem Programm durchgeführt. Hierzu speichert das Programm Beugungsbilder, die mit der gewünschten Belichtungszeit und Verstärkung aufgenommen werden. Zwischen jedem Bild wird die Verzögerungsstrecke um das gewünschte Stück verlängert bzw. verkürzt. Ist das Ende des gewählten Messbereichs erreicht, wird die Verzögerungsstrecke zurück in ihre Ursprungsposition gebracht und die gesamte Prozedur erneut durchgeführt. Dies geschieht bis alle gewählten Durchgänge abgeschlossen sind. Durch Mittelung der einzelnen Durchgänge wird das Experiment weniger anfällig gegen Langzeitschwankungen.

Die Aufnahme eines typischen Datensatzes speichert etwa 200-300 Bilder pro Durchgang. Insgesamt werden etwa 100-150 Durchgänge pro Messreihe durchgeführt. Für die Aufnahme eines solchen Datensatzes werden 8-10 Stunden benötigt. Um während dieser Zeit möglichst unabhängig von Störungen, wie Vibrationen durch Vorbeigehen am Experiment, zu bleiben, wird die Durchführung in der Nacht realisiert. Die Anwesenheit des Experimentators im Raum während der Messung ist nicht notwendig, da das gesamte Experiment computergesteuert abläuft, und alle wichtigen Daten während der Messdatenaufnahme automatisch aufgezeichnet werden.

Diese Art der Messwertaufnahme ermöglicht im Anschluss eine Selektion der Beugungsbilder, bevor die Mittelung vorgenommen wird. Dabei werden Bilder, deren Gesamtintensität stark abweicht, was zum Beispiel durch kleine Überschlüge entstehen könnte, aussortiert. Die verbleibenden Bilder können anhand der mitgeschriebenen Daten zur Laserstabilität eine weitere Selektion erfahren, die es ermöglicht,

die Statistik der Messung zu verbessern.

In der weiteren Auswertung der zeitabhängigen Änderungen werden gemittelte Bilder der ausgewählten Beugungsbilder des Datensatzes zu jedem Verzögerungszeitpunkt der Messung verwendet. Auf diese Weise verringert sich die Schwankung der Beugungsintensität auf etwa 1%. Diese Genauigkeit skaliert, wie erwartet, mit der Anzahl der detektierten Elektronen, die proportional zur Messzeit ist. Die Reproduzierbarkeit der Einstellungen des Messsystems hat einen Zustand erreicht, bei dem mehrere Monate nur eine Optimierung des Lasersystems zur Durchführung der Experimente erforderlich ist.

3.2.3 100 *kHz*-Laser

Die meisten Elektronenquellen arbeiten bei Wiederholraten von $1 - 10 \text{ kHz}$ oder weniger. Der Kompromiss zwischen der Anzahl der Elektronen von einigen Tausend pro Puls, um die Pulsverbereitung unter 1 ps zu halten, und der Messgenauigkeit, limitiert die erreichbare Zeitauflösung der Experimente. Um dem entgegen zu wirken, gibt es erfolgreiche Verfahren, um die Elektronenpulse zu rekomprimieren [41, 42, 43]. Dies ermöglicht das Erreichen einer theoretischen Zeitauflösung von 50 fs mit einer Anzahl von Elektronen in der Größenordnung von 10^6 pro Puls.

Eine andere Möglichkeit ist die weitere Einschränkung der Anzahl der Elektronen pro Puls, um den Einfluss der Raumladungseffekte zu verringern. Dadurch wird entweder der statistische Fehler größer oder die Messzeit unpraktikabel lang. Um diese Einschränkung zu umgehen, soll gleichzeitig mit der Verringerung der Elektronen pro Puls die Wiederholrate des Lasers erhöht werden, ohne die Anzahl der Elektronen pro Sekunde zu verringern.

Dazu wurde ein weiterer Verstärker mit höherer Repetitionsrate aufgebaut. Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus des Verstärkers.

Das aktive Medium des Lasers ist ein Ti:Sa Kristall, der in gutem thermischen Kontakt zu einer geregelten Wasserkühlung steht. Diese regelt die Temperatur des Kristalls auf 24°C mittels eines Peltierkühlers an der Kupferhalterung des Kristalls.

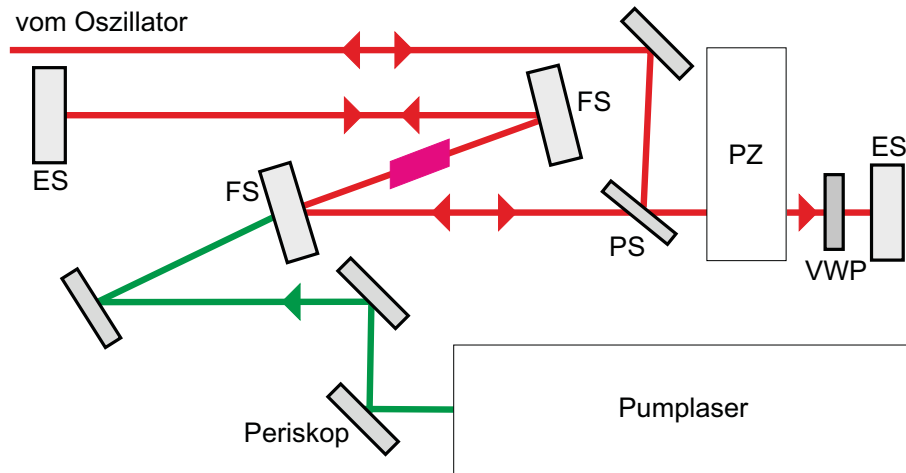


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des 100 kHz Verstärkers (FS - Faltspiegel, ES - Endspiegel, PS - polarisationsabhängiger Spiegel, PZ - Pockelszelle, VWP - $\lambda/4$ -Platte)

Als Wärmesenke fungiert eine Kühlung mit fließendem Wasser. Der Resonator, der um den Kristall herum aufgebaut ist, besteht aus vier Spiegeln, zwei Endspiegeln (ES) und zwei Faltspiegeln (FS). Er hat eine Länge, die in etwa der des Resonators des Oszillators entspricht. Die Einkopplung der Pumpstrahlung für das aktive Medium erfolgt, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, durch einen der Faltspiegel. Zum Pumpen wird ein Laser bei 532 nm mit $13 - 15\text{ W}$ Leistung genutzt. Seine Strahlhöhe und Polarisation werden mittels eines Periskops am Laserkopf variiert.

Die Strahlung dieses Lasers wird durch einen Faltspiegel in den Laserkristall fokussiert. Bei der Einkopplung passiert der bereits gestreckte Laserpuls des Oszillators einen Faradayrotator, der nur bei Transmission in eine der beiden Richtungen die Polarisationsrichtung dreht. Hierdurch nehmen die Laserpulse vor und nach der Verstärkung den gleichen Weg und können mithilfe eines polarisationsabhängigen Spiegels getrennt werden. Die Güteschaltung des Resonators erfolgt mittels einer Pockelszelle (PZ) und einer $\lambda/4$ -Platte (VWP). Hierbei wird die Pockelszelle über ihren Treiber so angesteuert, dass die Polarisation bei einer Transmission wie bei einer $\lambda/4$ -Platte (45°) gedreht wird, wenn der Resonator geschlossen ist. In diesem Fall ändert sich die Polarisation des Laserpulses bei der zweifachen Transmission durch

die beiden Elemente nicht. Bei einer Ansteuerung der Pockelszelle derart, dass bei einmaliger Transmission eine $\lambda/2$ -Plattendrehung (90°) erzeugt wird, ist der Resonator geöffnet, da durch die $\lambda/4$ -Platte die Polarisation um 90° gedreht wird. Die Trennung der Pulse erfolgt über einen polarisationsabhängigen Spiegel (PS), der in Abhängigkeit von der Laufrichtung direkt hinter bzw. vor der Pockelszelle justiert ist. Nach etwa fünf Umläufen im Verstärker werden die Pulse ausgekoppelt und haben vor der Kompression eine Leistung von 2 W bei einer zentralen Wellenlänge von 800 nm und einer Repetitionsrate von circa 96 kHz . Die Autokorrelationsbreite der Pulse beträgt etwa 70 fs .

Mit diesen Laserpulsen wird der gleiche optische Aufbau bedient. Durch eine Einkopplung über die Strahllagestabilisierung ist die Umstellung zwischen den Laserverstärkern mit nur geringen Auswirkungen auf die Funktionsweise der Beugungsexperimente möglich.

Um die Vorteile der Transmissionselektronenbeugung mit höherer Wiederholrate zu zeigen, ist es zunächst notwendig, die Anzahl der Elektronen pro Puls der 100 kHz -Quelle zu charakterisieren. Die Anzahl der Elektronen bestimmt neben der Energiebreite durch die Photoemission maßgeblich die aktuelle Pulsdauer der Elektronenpulse am Ort der Probe.

In Abbildung 3.5 ist ein Histogramm der Anzahl der Ereignisse als Funktion der Anzeige des ADC (Analog zu Digital Wandler) zu sehen, das mit dem 100 kHz -Verstärker und einem Channeltron als Detektor aufgenommen wurde. Die Beschleunigungsspannung der Elektronenkanone in diesen Experimenten beträgt 17 kV . Das Signal ohne Ereignis liegt bei circa 3 cts . Ein einzelnes Elektron erzeugt ein Signal von etwa 6 cts . Wie das Histogramm zeigt, bestehen die meisten Pulse aus nur einem Elektron. Bei optimaler Fokussierung der dritten Harmonischen auf die Photokathode zur Erzeugung können die Elektronenpulse aus bis zu 160 Elektronen bestehen.

Kann mit dem 100 kHz Lasersystem die Mess-Statistik verbessert werden? Zur Be-

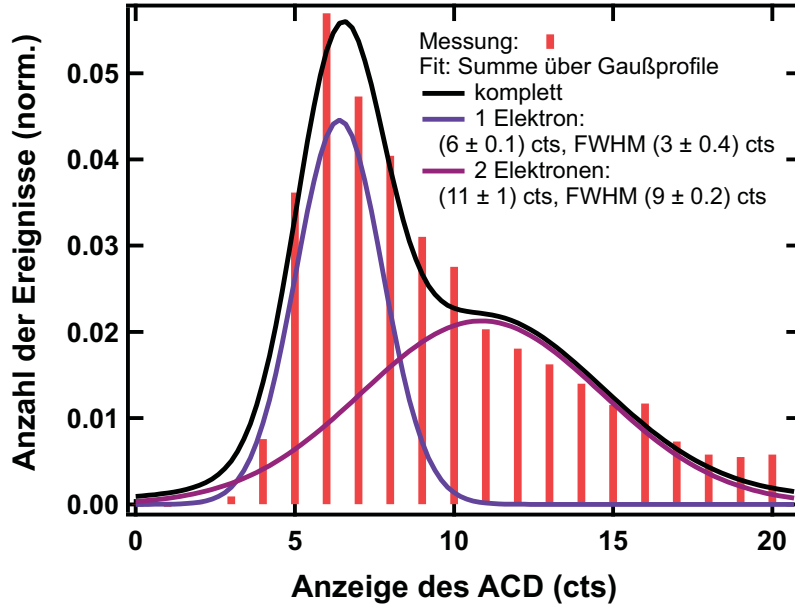


Abbildung 3.5: Im dargestellten Histogramm der 100 kHz Pulse sind die auf den Untergrund normierten und um diesen bereinigten Ereignisse als Funktion des ADC-Signals aufgetragen. Die Detektion der Elektronen, die eine Beschleunigungsspannung von 17 kV erfahren haben, geschah mit einem Channeltron. Die Anpassung mit einer Summe über Gaußfunktionen zeigt, dass die meisten Detektierten Pulse aus einem Elektron bestanden.

antwortung dieser Frage sind in Abbildung 3.6 einige Messdaten zusammengefasst, die mit dem MCP als Detektor gewonnen wurden. Dabei ist die Intensität des Elektronensignals über der Bildnummer aufgetragen. Die Aufnahme der Bilder erfolgte mit einer Integrationszeit von 200 ms bei etwa 4 Elektronen pro Puls. Die Beschleunigungsspannung in diesem Experiment beträgt 30 kV.

Zu erkennen ist, dass das Signal statistisch variiert. Seine Standardabweichung $\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (x_i - x_M)^2}$ (mit der Anzahl der Bilder N und x_M dem Mittelwert der Messwerte x_i) verhält sich entsprechend der Erwartung mit $1/\sqrt{N}$, wobei N die Anzahl der gemittelten Bilder angibt. So beträgt die Standardabweichung nach einem Durchgang 6 % und fällt bei Mittelung über 10 Durchgänge auf 2 % ab. Die Schwankung bei Mittelung über 100 Durchgänge liegt an der Grenze des Auflösungs-

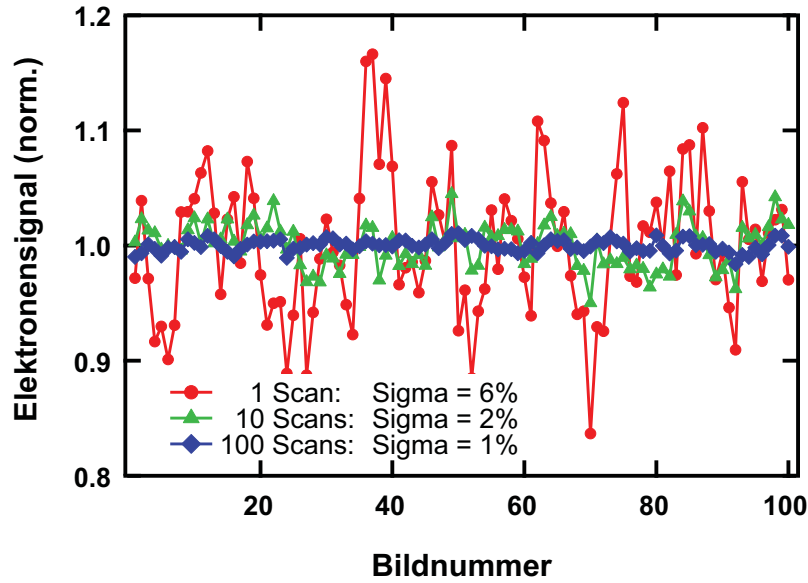


Abbildung 3.6: Auftragung des Elektronensignals über die Bildnummer bei einfachem, 10-fachen und 100-fachen Durchgang (30 kV Beschleunigungsspannung; 100 kHz Repetitionsrate). Die Intensitätsschwankung nimmt gemäß der Erwartung eines statistischen Prozesses mit zunehmender Mittelung ab.

vermögens des Experimentes mit 1%.

Leider ist keine Verbesserung der Genauigkeit gegenüber dem 1 kHz-System zu erkennen. Ursache für dieses Ergebnis ist, dass bei der Messung mit 100 kHz-Repetitionsrate eine Mittelung über mehr Pulse als im Falle der 1 kHz-Repetitionsrate erfolgt, die Messstatistik hingegen aber maßgeblich von der Gesamtzahl der gemittelten Elektronen abhängt. Weil bei der Aufnahme der Beugungsbilder vergleichbare Elektronenanzahlen vorliegen, ist auch die Statistik der Signalschwankungen vergleichbar.

Zum Vergleich des Ergebnisses mit anderen Messungen, so sollte die Gesamtzahl der detektierten Elektronen betrachtet werden. Eine Messreihe wird typischer Weise über 10 Stunden durchgeführt. Wenn das Ergebnis der vorgestellten Messung auf die typischen Bedingungen hoch skaliert und die maximal erreichbare Anzahl an Elektronen pro Puls mit einbezogen würde, so könnten die statistischen Schwankungen

auf etwa 0.5% fallen.

Es hat sich gezeigt, dass die zeitaufgelöste Elektronenbeugung mit 100 kHz Wiederholrate möglich ist, und eine Verbesserung der Beugungsbilder sowie eine Abnahme statistischer Schwankungen erwarten lässt. Auch die Zeitauflösung der Experimente sollte sich bei Verwendung des Lasers mit höherer Repetitionsrate verbessern. Wegen der Einschränkungen in der Anregungsfluenz kann die Nutzung des 100 kHz Lasers die des 1 kHz Lasers aber nicht ersetzen.

Die zeitaufgelösten Experimente, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden, wurden mit dem 1 kHz Laser durchgeführt. Größtenteils ist dies mit der zeitlichen Abfolge der Experimente zu erklären. So wurden die Daten der zeitaufgelösten Beugung vor bzw. während des Aufbaus und der Inbetriebnahme des 100 kHz -Verstärkers durchgeführt.

3.3 Aufbau des RHEED-Experiment

Der experimentelle Aufbau des Reflexionsexperimentes ist schematisch in Abbildung 3.7 gezeigt. Das Lasersystem ist ein kommerzielles CPA-System der Firma Coherent mit einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Ausgangsleistung von 2.5 W . Die Oszillatorpulse werden wie üblich gestreckt, verstärkt und rekomprimiert. Die Pulsdauer beträgt nach der Rekompensation 50 fs .

Schließlich werden die Pulse in Anregungs- und Abfragepuls gespalten. Die Frequenz des Abfragepulses, der 20% der gesamten Leistung erhält, wird auf die gleiche Weise wie im Transmissions-Aufbau verdreifacht. Im Anschluss wird dieser auf die Photokathode geleitet. In diesem Experiment befindet sich die Verzögerungstrecke im abfragenden Arm des Aufbaus. Der zweite Teil des Pulses (80%) dient zur Anregung der Probe und kann ebenfalls in seiner Polarisation und Leistung variiert werden. Zusätzlich befindet sich ein Verschluss (shutter) in diesem Arm des opti-

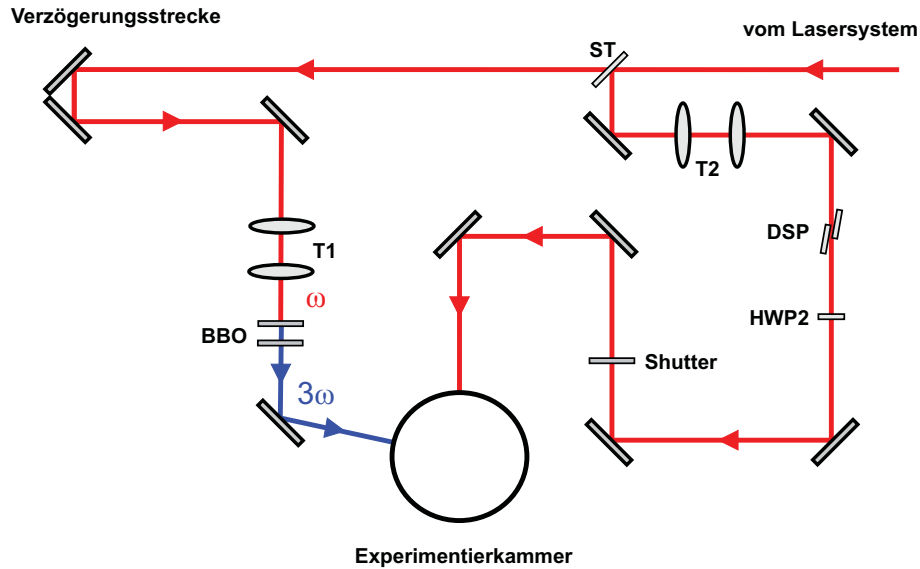


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Elektronenbeugung in RHEED-Geometrie. Die Laserpulse des Ti:Sa-Lasers werden an einem Strahlteiler (ST) in den Anregeimpuls und den Abfrageanteil, der über eine Verzögerungsstrecke zur Probe geführt wird, geteilt. Die Frequenz dieses Teils wird an zwei nichtlinearen optischen Kristallen (BBO) verdreifacht, bevor er die Elektronenkanone erreicht. (Weitere Bezeichnungen: HWP- Halb-Wellen Platten; DSP- Dünnschichtpolarisator; Shutter- zum Blockieren des anregenden Pulses; Weitere Details siehe [44])

schen Aufbaus. Dieser dient dazu, die Anregung zu blockieren.

Das Experiment wird ebenfalls mit einem LabView-Programm gesteuert. Dieses koordiniert unter anderem die Beugungsbildaufnahme, die zu jedem Verzögerungszeitpunkt mit und ohne Anregung erfolgt. Hierbei wird abwechselnd ein Beugungsbild mit geöffnetem und geschlossenem Verschluss über die gewünschte Integrationszeit gemessen und mit den vorangegangenen Bildern bei der selben Verzögerungszeit gemittelt. Wenn die gewünschte Anzahl an Mittelungen erreicht ist, wird die nächste Verzögerungszeit angefahren und der Vorgang wiederholt. Auf diese Weise wird bei der Normierung auf das Bild ohne Anregung der Einfluss einer Änderung in der Laserleistung minimiert.

Die Proben in diesem Experiment werden in situ auf einem Silizium-Substrat ge-

wachsen. Letzteres ist ein 2 mm breiter Streifen, der aus einem Wafer geschnitten wird. Der Manipulator ermöglicht, neben der Rotation und lateralen Verschiebung in alle drei Raumrichtungen, das Kühlen auf Temperaturen von flüssigem Stickstoff oder Helium sowie Heizen der Proben. Aufgrund der besonderen Anforderungen von Oberflächenexperimenten befindet sich die Probe im Ultrahoch-Vakuum (10^{-10} mbar).

Im Experiment wird die gesamte Breite der Probe angeregt und abgefragt, was, wie im Folgenden gezeigt wird, die Zeitauflösung der Experimente beeinflusst. Die Positionierung der anregenden Pulse erfolgt auch hier durch Beobachtung der maximalen Reflexion bzw. Streuung an der Probe per Kamerabild. Zur Optimierung des Überlapps wird die Änderung der Reflexintensität nach Laseranregung im Beugungsbild maximiert.

3.3.1 Limitierung der Zeitauflösung

In der Reflexionsgeometrie spielen die unterschiedlichen Geschwindigkeiten von Licht und Elektronen eine wichtige Rolle. Man spricht vom sogenannten „velocity mismatch effect“. Aufgrund des geringen Einfallswinkels der Elektronen auf die Probe von $\sim 3^\circ$ zur Oberfläche benötigen diese, abhängig von ihrer Geschwindigkeit v_e , einige ps , um diese vollständig zu überqueren. Somit werden verschiedene Streifen der Probe zu verschiedenen Zeitpunkten abgefragt. Die Anregung der Probe erfolgt unter senkrechtem Einfall der Pulse auf die Probenoberfläche und somit auf der gesamten Breite der Probe zur gleichen Zeit. Die Abfrage des angeregten Systems erfolgt dann an verschiedenen Stellen der Probe zu verschiedenen Zeiten. Die Zeitauflösung wird auf diese Weise gewissermaßen „verschmiert“ (vergleiche Abbildung 3.8). Bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 30\text{ kV}$ haben die Elektronen eine Geschwindigkeit von $v_e = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot U}{m_e}} = 1.02 \cdot 10^8\text{ m/s} \approx c/3$ (e - Elementarladung, m_e - Elektronenmasse). Die Dauer der Abfrage einer Probe mit 2 mm Breite und damit die erreichbare Zeitauflösung ergibt sich zu etwa 20 ps .

Um die Zeitauflösung zu verbessern, kann man die Pulsfronten des Anregenden-

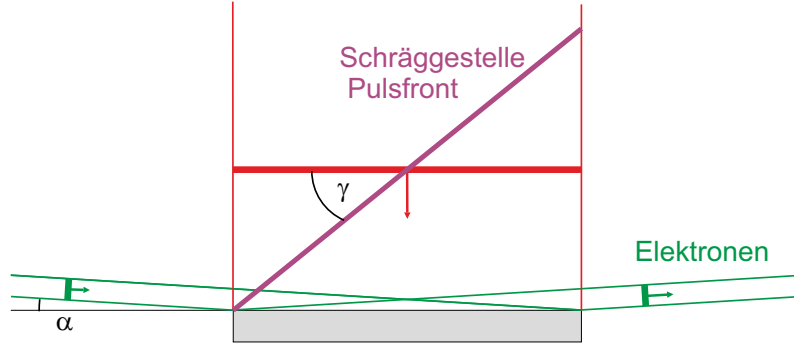


Abbildung 3.8: Schematische Abbildung zur Verdeutlichung des „velocity-mismatch-effect“ und der relevanten Winkel (α - Einfallswinkel der Elektronen auf der Oberfläche; γ - Winkel um den die Pulsfront schräggestellt werden muss, um die Geschwindigkeiten an der Oberfläche auszugleichen.)

pulses schrägstellen, wie in [45] dargestellt wird. Im Folgenden wird die für dieses Experiment aufgebaute dispersionsfreie Verzögerungsstrecke zur Schrägstellung der Pulsfronten dargestellt.

3.3.2 Optimierung der Zeitauflösung

Zur Anpassung der Pulsfrontgeschwindigkeit des Laserpulses relativ zur Probenoberfläche an die der abfragenden Elektronen wurde ein optischer Aufbau realisiert, bei dem die Neigung der Pulsfront relativ zur Phasenfront durch Reflexion an einem Gitter gewährleistet wird. Das Gitter dient hierbei als dispersives Element, das die spektrale Phase der anregenden Pulse (vergleiche Gleichung 2.26) ändert. Aus der Gittergleichung

$$\sin(\theta(\omega)) = \sin(\theta_{in}) + \frac{2\pi c}{g\omega}n, \quad (3.2)$$

mit dem Winkel der reflektierten, $\theta(\omega)$, und der einfallenden Welle, θ_{in} , einer Frequenz ω , der Beugungsordnung n , der Lichtgeschwindigkeit c und der Gitterkonstante g , kann der Einfluss auf den Wellenvektor

$$\mathbf{k}(\omega) = \frac{\omega}{c} \begin{pmatrix} \cos(\theta(\omega)) \\ \sin(\theta(\omega)) \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

der reflektierten Welle bestimmt werden. Die Änderung der Richtung der Gruppengeschwindigkeit relativ zur Richtung der Ebenen gleicher Phase ist über den Winkel zwischen dem Wellenvektor k_0 und $k'_0 = \frac{dk}{d\omega}|_{\omega_0}$ gegeben. Hierzu wird die Winkeldispersion $\frac{d\theta(\omega)}{d\omega}$ benötigt:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta(\omega)}{d\omega} &= \frac{-2\pi cn}{g\omega^2 \sqrt{1 - \left(\sin(\theta_{in}) + \frac{2\pi cn}{g\omega}\right)^2}} \\ &= \frac{2\pi cn}{g\omega^2 \cos(\theta(\omega))} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\frac{d^2\theta(\omega)}{d\omega^2} = \frac{4\pi cn}{g\omega^3 \cos(\theta(\omega))} + \frac{4(\pi cn)^2 \sin(\theta(\omega))}{g^2\omega^4 \cos^3(\theta(\omega))}. \quad (3.5)$$

Daraus ergibt sich für die erste Ableitung des Wellenvektors nach der Frequenz bei $\omega = \omega_0$

$$\mathbf{k}'_0 = \frac{1}{\omega_0} \mathbf{k}_0 + \frac{\omega_0}{c} \begin{pmatrix} -\sin(\theta(\omega_0)) \\ \cos(\theta(\omega_0)) \end{pmatrix} \left(\frac{d\theta(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_0}. \quad (3.6)$$

Aus dem Skalarprodukt des Wellenvektors mit seiner ersten Ableitung kann der Winkel zwischen den betrachteten Ebenen γ ermittelt werden:

$$\begin{aligned} \cos(\gamma) &= \frac{\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{k}'_0}{k_0 k'_0} \\ \sin(\gamma) &= \sqrt{1 - \cos^2(\gamma)} \\ \Rightarrow \tan(\gamma) &= \left(\omega \frac{d\theta(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega=\omega_0} \\ &= \frac{2\pi c}{\omega_0 g \cos(\theta(\omega_0))} \\ &= \frac{\lambda_0}{g \cos(\theta(\omega_0))}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

In dem Experiment ergibt sich aus der Gleichsetzung der relativen Geschwindigkeiten zur Oberfläche der benötigte Schrägstellungswinkel zur Kompensation. Bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV resultiert der benötigte Winkel zur An-

passung der parallelen Geschwindigkeitskomponenten:

$$\tan(\gamma_{exp}) = \frac{c}{v_{ep}} = 2.939 \quad (3.8)$$

$$\Leftrightarrow \gamma_{exp} = \arctan\left(\frac{c}{v_{ep}}\right) = 71^\circ. \quad (3.9)$$

Das verwendete Gitter hat eine Gitterkonstante von $g = 0.5 \mu m$ (2000 Linien/mm). Im Aufbau ist es günstig, wenn der Einfallswinkel auf das Gitter dem Beugungswinkel der ersten Ordnung ($n = 1$) entspricht $\theta_0 = -\theta_{in}$, da so der Lichtweg kollinear verläuft. Eine solche Anordnung wird Littrow-Geometrie und der entsprechende Winkel Littrow-Winkel genannt. Beim Einsetzen dieser Bedingung in die Gittergleichung ergibt sich für den Littrow-Winkel:

$$\sin(\theta_L) = \frac{\lambda}{2g} = 0.8 \quad (3.10)$$

$$\theta_L = 53^\circ. \quad (3.11)$$

Der Schrägstellungswinkel beträgt somit

$$\gamma_G = \arctan\left(\frac{\lambda_0}{g \cos(\theta(\omega_0))}\right) = 69^\circ. \quad (3.12)$$

Um den benötigten Neigungswinkel der Pulsfront zu erreichen, wird ein Beugungswinkel von 56.6° benötigt. Dies bedeutet eine leichte Verschiebung zur Littrow-Anordnung, so dass der Einfallswinkel auf das Gitter -49.9° beträgt.

Durch die Verwendung des Gitters ändert sich nicht nur die Ausrichtung der Ebenen konstanter Phase und konstanter Amplitude zueinander, sondern auch die Ausdehnung des Pulses auf der zeitlichen Achse durch die Gruppenverzögerungsdispersion (GDD φ'' (Gleichung 2.33)). Es handelt sich hierbei um eine Variante des bekannten Zerfließens von Wellenpaketen bei Anwesenheit von Frequenzdispersion. Die GDD kann aus der zweiten Ableitung der Gleichung des Wellenvektors \mathbf{k}'' zu ω_0 bei Projektion auf die Bewegungsrichtung parallel zu \mathbf{k}_0 auf einer Distanz d ermittelt

werden.

$$\mathbf{k}'' = -\frac{4\pi^2 c}{g^2 \omega^3 \cos^3(\theta(\omega))} \left(\cos(\theta(\omega)) \begin{pmatrix} \cos(\theta(\omega)) \\ \sin(\theta(\omega)) \end{pmatrix} - \sin(\theta(\omega)) \begin{pmatrix} -\sin(\theta(\omega)) \\ \cos(\theta(\omega)) \end{pmatrix} \right) \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \varphi_0'' &= \mathbf{k}_0'' \cdot d \frac{\mathbf{k}_0}{k_0} \\ &= -\frac{\lambda_0^3 d}{2\pi g^2 c^2 \cos^2(\theta(\omega))} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Die sich ergebende Verzögerungsdispersionszeit t_{GDD} kann für eine optimale Kompression im Zentrum an den Rändern der Probe über die Wegdifferenz $\Delta d = d/2 \tan(\theta)$ berechnet werden:

$$t_{GDD} = \sqrt{\frac{\lambda_0^3 d \sin(\theta)}{4\pi g^2 c^2 \cos^3(\theta)}}. \quad (3.15)$$

Hieraus kann die zeitliche Verbreiterung der Pulse von

$$(\delta t)^2 = (\Delta t_0)^2 + (\varphi_0'')^2 (\Delta \omega)^2 \quad (3.16)$$

mit einer ursprünglichen Pulsdauer Δt_0 und einer Bandbreite von $\Delta \omega$ ermittelt werden.

Um diesen Effekt an der Probe klein zu halten, wird das Gitter mit Hilfe zweier Linsen in einer 4f-Anordnung (f - Brennweite der Linsen) einer sogenannten „dispersionsfreien Verzögerungsstrecke“ (zero dispersion delayline) auf die Probe abgebildet. Wie der Name suggeriert, kann mit der dispersionsfreien Verzögerungsstrecke das Zerfließen der Wellenpakete aufgehoben werden. Der Abstand zwischen den beiden Linsen muss hierbei der zweifachen Brennweite entsprechen, während bei konstantem Gesamtabstand zwischen dem Gitter und der Bildebene der vierfachen Brennweite, der Abstand zwischen dem Gitter und der ersten Linse beliebig verändert werden kann. In dem aufgebauten Experiment ist der Abstand zwischen der zweiten Linse und der Probe durch das Beugungsexperiment festgelegt und bestimmt daher den Abstand des Gitters zur ersten Linse. Vor und hinter der Bildebene ist die Pulsdauer verbreitert. Dies führt dazu, dass auch auf der Probe im Beugungsexperiment,

die senkrecht zur Propagationsrichtung ausgerichtet ist, nur ein Punkt mit der ursprünglichen Pulsdauer existiert. Rechts und links von ihm befindet sich die Probe vor bzw. hinter der Bildebene der Abbildung.

Die Einheit zum Schrägstellen der Pulsfront, bestehend aus dem Gitter, das auf dem Rotationstisch montiert ist, den abbildenden Linsen mit einer Brennweite von $f = 150\text{ mm}$ und dem Spiegel zur Reflexion auf das Gitter, befindet sich auf einem linear verschiebbaren Tisch (siehe Abbildung 3.9). Dies ist notwendig, um die Einheit möglichst nah an der Vakuumkammer mit dem Beugungsexperiment zu platzieren, aber andererseits die Möglichkeit zu haben, die Funktionsweise der Einheit zu testen.

Hierzu wurde ein Kreuzkorrelator so aufgebaut, dass sich der nichtlineare Kristall (BBO) im gleichen Abstand und Winkel zum Gitter befindet wie die Probe. Um ihn zu betreiben, werden die Pulse vor der Schrägstellung erneut geteilt. Der abgespaltene Teil wird über eine Verzögerungsstrecke zum nichtlinearen Kristall geleitet und auf diesen möglichst gut fokussiert. Die schräggestellten Pulse werden mit Hilfe einer Zylinderlinse zu einer waagerechten Linie fokussiert. Durch Bewegung des zum Punkt fokussierten Pulses kann ortsabhängig die zeitliche Länge der bei der Überlagerung entstehenden zweiten Harmonischen gemessen werden. Mit einer Photodiode hinter dem Kristall kann, bei Veränderung der relativen Verzögerung, die Intensität der Kreuzkorrelationen aufgenommen werden. Die zeitliche Breite der Kreuzkorrelation ist neben den Pulsdauern auch abhängig von dem Einfallswinkel des abfragenden Pulses. Dieser Einfluss wird minimal bei kollinearem Einfall der beiden Pulse auf den Kristall. Dies ließ sich nur näherungsweise im Aufbau verwirklichen, da der Raum für den Aufbau und der maximale Abstand des Gitters zum Kristall limitiert sind. Der gesamte Aufbau wurde auf einen beweglichem optischen Tischelement, einem sogenannten Breadboard, von $45 \times 60\text{ cm}^2$ realisiert.

Die aufgenommenen Kreuzkorrelationen sind in Abbildung 3.10b) dargestellt. Sie

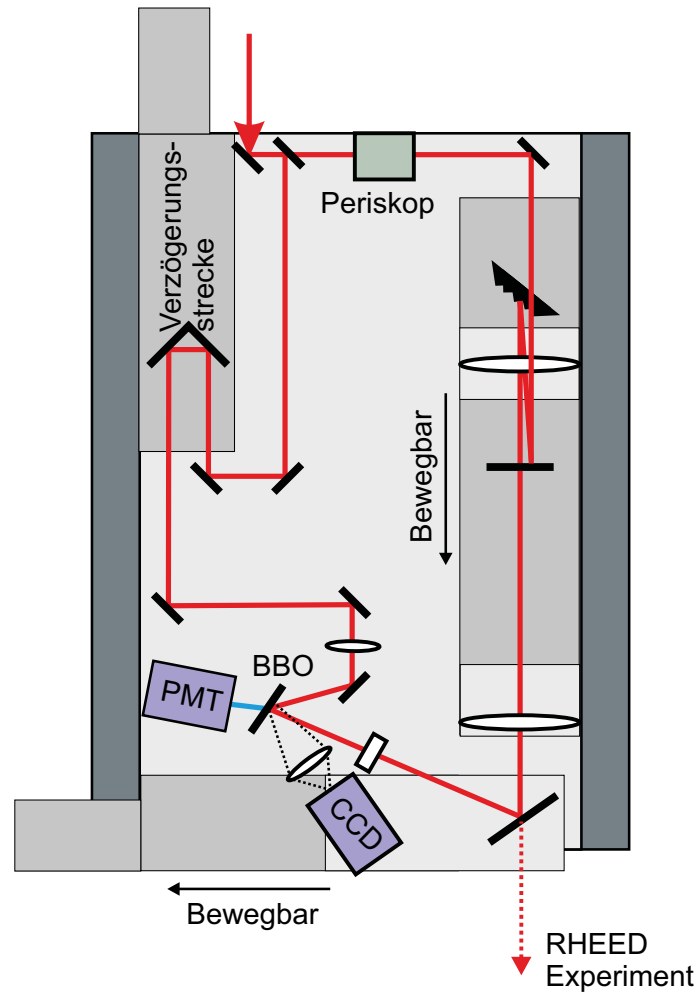


Abbildung 3.9: Schematischer optischer Aufbau zur Schrägstellung und Analyse der Pulsfront. Die zwei als bewegbar gekennzeichneten Elemente besitzen diese Eigenschaft, um von dem dargestellten Analyse- zum Beugungsexperiment- Modus zu wechseln (Verschiebung der Elemente in Pfeilrichtung). (PMT - Photonenvervielfacher als Detektor; BBO - nichtlineare Kristall; CCD - Kamera) [46]

gehören zu drei unterschiedlichen abgefragten Positionen auf der schräggestellten Pulsfront auf dem BBO (Abbildung 3.10a)). Aus der zeitlichen Verschiebung der Kurven zueinander kann der Winkel γ_M der Schrägstellung ermittelt werden, da diese durch die relativ zueinander verzögerte Ankunftszeit der manipulierten Puls-

front zustande kommt:

$$\gamma_M = \arctan\left(\frac{c \Delta T}{d}\right) \quad (3.17)$$

Hier bezeichnet c die Lichtgeschwindigkeit, ΔT die Differenz zwischen den Maxima der Korrelationskurven und d den Abstand der untersuchten Punkte auf der schräggestellten Pulsfront. Letzter wird aus einem aufgenommenem Bild der BBO Oberfläche ermittelt. Aus der Messung, die in Abbildung 3.10b) gezeigt ist, kann der Schrägstellungswinkel der Pulsfront aus dem Abstand der Abfragepunkte, die in blau und grün gezeigt sind, $x_{online} = 0.52 \text{ mm}$ und Wegstrecke $x_{Travel} = 1.3 \text{ mm}$, die sich aus der relativen Verzögerung $t_{Delay} = 4500 \text{ ps}$ der beiden Korrelationen ergibt, berechnet werden. Somit resultiert ein Neigungswinkel der Pulsfront relativ zur Phasenfront von $\gamma_M = 68^\circ$.

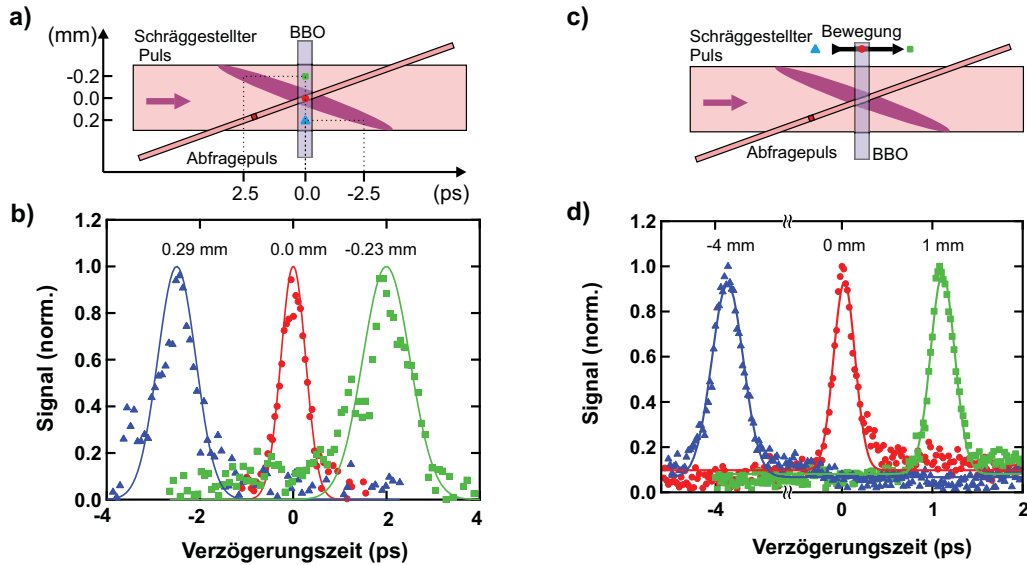


Abbildung 3.10: Zusammenfassung der gemessenen Kreuzkorrelationen: a) Schematische Darstellung der experimentellen Bedingungen zu den Messungen, die in Abbildung b) gezeigt sind. In diesen wurde die Abfrageposition auf der Linie variiert. Teil c) zeigt schematisch den experimentellen Verlauf, der zur Messung der Kreuzkorrelation in Teil d) verwendet wurde. Die Markierungen zeigen die gemessenen Daten, die mit den eingetragenen Gaußkurven gleicher Farbe angepasst wurden.[46]

Um die Auswirkung des Profils und der Wegverlängerung des Abfragepulses zu bestimmen, muss sein Einfallswinkel auf den nichtlinearen Kristall bekannt sein. Dieser liegt im durchgeführten Experiment bei $\approx 20^\circ$. Eine Abschätzung der Auswirkung dieses Einfallswinkels auf das Experiment ergibt einen korrigierten Schrägstellungswinkel von 71° , der sehr gut mit dem benötigten Winkel zur Optimierung im RHEED-Experiment übereinstimmt. Bei einer Durchführung des Beugungsexperiments mit diesem Schrägstellungswinkel, kann bei einer Beschleunigungsspannung von 24 kV (30 kV) eine Verbreiterung der Zeitauflösung von 4 ps ($< 1\text{ ps}$) erwartet werden. Hierbei wurde von einem Einfallswinkel der Elektronen auf die Probenoberfläche ausgegangen, der 5° beträgt.

In der Abbildung 3.10b) ist des Weiteren zu erkennen, dass sich die zeitliche Breite der Kreuzkorrelationen verändert. Die zeitlichen Korrelationsbreiten der Kurven sind etwa 990 fs für die grüne, 520 fs für die rote und 800 fs für die blaue Kurve. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten durch die Abweichung von der Bildebene der Abbildung. Die dargestellte Variation der Abfrageposition auf dem Kristall um x_{online} führt zu einer theoretisch zu erwartenden Verbreiterung der Pulsdauer um 140 fs bei einer anfänglichen Pulsdauer von 75 fs und einer Probenbreite von 2 mm . Diese Breiten sind nicht ausschließlich durch den schräggestellten Puls bedingt, sondern hängen entscheidend vom Einfallswinkel des abfragenden Pulses und dem Wechselwirkungsbereich in der Probe ab. Der Einfluss der räumlichen Ausdehnung des Abfragepulses kann auf einen Wert zwischen 100 und 200 fs abgeschätzt werden.

In der Praxis ist es wichtig, den Einfluss der Positionierung der Schrägstellungseinheit auf das Resultat (zeitliche Breite des schräggestellten Pulses an der Probe) zu charakterisieren. Daher wurden Kreuzkorrelationen zu unterschiedlichen Kristallpositionen (Dejustage der Abbildung des Gitters) untersucht. Abbildung 3.10d) zeigt die Kreuzkorrelationen zu drei unterschiedlichen Positionen des nichtlinearen Kristalls. Wie in Teil c) der Abbildung gezeigt, entspricht die rote Kurve der Abbildungsposition der dispersionsfreien Verzögerungsstrecke. Die grüne und die blaue

Kurve sind relativ zu dieser auf der optischen Achse verschoben. Im Vergleich der drei Kurven ist zu sehen, dass die zeitliche Breite beim Verlassen der optimalen Einstellung zunimmt. Die Veränderung der Pulsdauer bei einer Verschiebung des Kristalls um 4 mm aus der Abbildungsposition führt zu einer Verbreiterung der Korrelationsbreite auf 1 ps .

Der Toleranzbereich der Schrägstellung beträgt somit einige Millimeter. Die Justage und Repositionierung der schrägstellenden Optik muss also millimetergenau justierbar sein. Dies wurde mit den gewählten Komponenten erreicht, so dass eine Optimierung der Bildweite bei der Betrachtung der zeitaufgelösten Beugungsintensitätsänderung möglich ist.

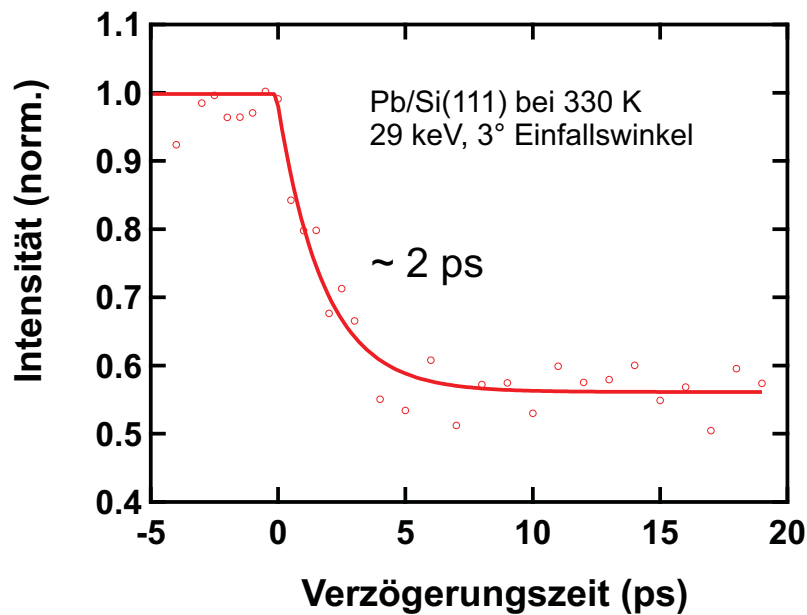


Abbildung 3.11: Transiente Beugungsintensität des (00) Reflexes von Pb zur Demonstration der verbesserten Zeitauflösung. Die Anpassung an die Messdaten ergibt eine Zeitkonstante der Streuintensitätsabnahme von 2 ps bei einer Ausgangstemperatur der Probe von 330 K . Die Elektronen, die unter einem Winkel von $\alpha = 3^\circ$ die Oberfläche streifen, wurden auf 29 keV beschleunigt.[46]

Die optische Charakterisierung der Laserpulse zeigt die erfolgreiche Schrägstel-

lung der Pulsfronten. Im zeitaufgelösten Beugungsexperiment soll die Anpassung der Anregung auf die Abfrage verifiziert werden. In Abbildung 3.11 ist die transiente Streuintensitätsänderung des (00)-Reflexes einer Bleischicht auf Silizium zu sehen. Eine Anpassung mit einer monoexponentiellen Funktion liefert eine Zeitkonstante von etwa 2ps . Die Messung zeigt, dass es gelungen ist, die Zeitauflösung des Reflexionsbeugungsexperiments deutlich zu verbessern.

3.4 Zusammenfassung der Modifikationen der Aufbauten

In dem vorangegangenen Unterkapitel zur Transmissionsbeugung wurden Änderungen an der experimentellen Apparatur vorgestellt, die Verbesserungen in der Stabilität und Auflösung der Experimente in der TED bewirken.

So wurde gezeigt, dass die Qualität des Elektronenstrahls zur Beugung durch eine Minimierung der Quellgröße (Fokus der THG) und eine Vergrößerung des Durchtrittsloches in der Anode verändert wurde. Mit diesem Strahl werden viele Feinstrukturen des Beugungsbildes, die früher nicht zuerkennen waren, sichtbar.

Des Weiteren wurde eine Stabilität im optischen Aufbau erreicht, die Messzeiten von 12 Stunden ermöglicht. Dies gelingt durch eine aktive Strahllagestabilisierung und die parallele Überwachung der Laserleistung. Mit dem angewandten Verfahren der mehrfach durchgeführten Durchgänge zur Mittelung werden die statistischen Schwankungen im Beugungssignal auf um die 1 % minimiert.

Mit der zukünftigen Verwendung des 100kHz -Lasers zur TED sollte die Zeitauflösung der Experimente weiter optimiert werden können. Da es durch die erhöhte Repetitionsrate möglich wird, Pulse mit weniger Elektronen zu verwenden, ohne die Messzeit zu verlängern, könnte eine bessere Zeitauflösung erreicht werden. Ebenfalls könnten sich die statistischen Schwankungen im Beugungssignal reduzieren lassen.

Durch den Aufbau einer dispersionsfreien Verzögerungstrecke zur Schrägstellung

der Pulsfronten der anregenden Pulse im RHEED-Experimente wurde die Zeitauflösung in diesem verbessert. Es konnte gezeigt werden, dass Transienten mit Zeitkonstanten von 2 ps gemessen werden können. Mithilfe der aufgebauten Diagnostik kann der Winkel der Schrägstellung sowie die Empfindlichkeit gegenüber einer Abstandsänderung des Gitters zur Probe ermittelt werden. Die minimale zeitliche Breite der Kreuzkorrelation liegt bei etwa 600 fs . Innerhalb einer Variation des Abstandes zwischen Gitter und Probe von 4 mm bleibt die zeitliche Breite der Kreuzkorrelation in der Größenordnung von einer Pikosekunde.

Kapitel 4

Interpretation der Beugungsbilder

Ziel ist es, die atomare Bewegung in Echtzeit zu untersuchen. Im vorangegangenen Kapitel wurden die experimentellen Apparaturen vorgestellt, mit denen die Beugungsbilder erzeugt werden. Um Rückschlüsse auf kristalline Richtungen in der Interpretation der transienten Änderungen der Reflexintensitäten machen zu können, muss eine korrekte Zuordnung der bis zu 100 Maxima im Beugungsbild zu den Netzebenen des Kristalls erfolgen.

4.1 Beugungsbilder ohne Laseranregung

Ein Beugungsbild, das in einem der oben erläuterten oder ähnlichen Experimente entsteht, hängt sowohl von der Probe als auch von der Energie der gebeugten Elektronen ab. Die Symmetrie des Bildes ist durch die Struktur des Kristallgitters der Probe bestimmt. Die Abstände der Intensitätsmaxima hingegen sind neben den Abständen im reziproken Gitter auch von der Energie der gebeugten Elektronen abhängig. Grund hierfür ist, dass die relative Größe des Ablenk winkels durch den beugenden Gittervektor von der Größe des Impulses der gebeugten Elektronen abhängt. Für das Experiment bedeutet dies, dass je schneller die Elektronen werden, desto höhere Ordnungen werden auf dem Detektor sichtbar.

Das hellste Maximum ist der transmittierte „direkte“ Anteil der Elektronen (000) im TED Experiment bzw. der Oberflächen-Spiegelreflex (00) im Falle der RHEED Beugung. Bei der Interpretation der Beugungsbilder werden jeweils die Abstände der Maxima (Reflexe) zum hellsten Maximum (000) bzw. (00) bestimmt. Hieraus lässt sich der Impulsübertrag vom Gitter an die Elektronen (Δk) als Differenz des Impulses der einfallenden und der gebeugten Elektronen bestimmen. Für die Transmissionsbeugung entspricht dieser näherungsweise dem beugenden Gittervektor. Bei Betrachtung der reflektiven Beugung ist die Größe des übertragenen Impulses senkrecht zur Oberfläche dominierend. Außerdem weist der (00)-Reflex im Gegensatz zur Transmissionsbeugung eine Impulsänderung auf. Dieser Sachverhalt kann dem in Abbildung 2.6 eingetragenen Δk entnommen werden.

Abbildung 4.1 zeigt ein Beugungsbild, das in Transmissionsgeometrie bei 30 kV von einem Bismutfilm mit 22 nm Dicke aufgenommen wurde. Da das (000)-Maximum im Vergleich zu den restlichen Reflexen sehr hell ist, wurde es mit Hilfe eines mechanischen Strahlblocks ausgeblendet. Alle sichtbaren Maxima, die auf einem Ring mit gleichem Radius um den (000)-Reflex liegen, gehören zum selben Netzebenenabstand. Jene, die auf einer radialen Achse vom (000)-Reflex ausgehen, spiegeln dieselbe kristalline Richtung wieder.

Wie in Kapitel 2.4.1 dargestellt, kann die Einheitszelle von Bismut mit einer hexagonalen Struktur beschrieben werden. Der Film ist so orientiert, dass die c-Richtung parallel zur Oberflächennormalen verläuft. Im Beugungsbild zeigt sich somit eine Projektion der Einheitszelle auf die xy -Ebene. Diese weist eine 6-zählige Symmetrie auf. Auf dem hellblauen Ring im Beugungsbild in Abbildung 4.1, der zum Impulsübertrag der (110)-Reflexe des Bismut gehört, liegen 12 äquivalente Maxima. Der Grund, dass im Beugungsbild 12 äquivalente Beugungsmaxima zu einem Netzebenenabstand beobachtet werden, liegt im Ausbilden von 4 Domänen im Bismutfilm beim Wachsen auf NaCl mit einer 4-zähligen Symmetrie. Die Domänen können durch eine Rotation um je 90° um die c-Achse der Einheitszelle beschrieben werden.

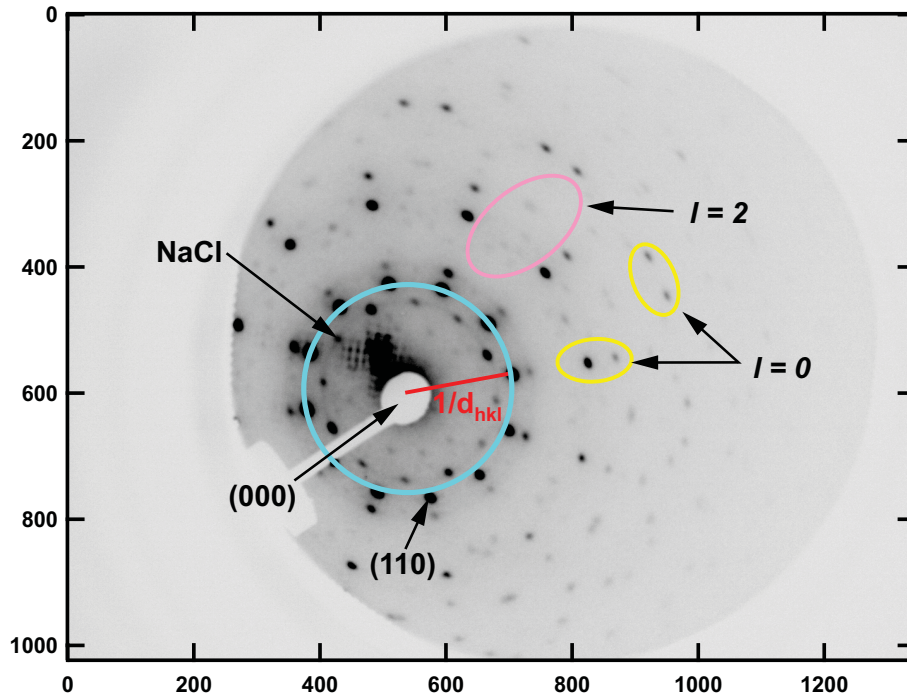


Abbildung 4.1: Beugungsbild der Transmissionsbeugung (Bismut): Das (000)-Maximum ist markiert und der Radius, der proportional zum inversen Netzebenenabstand $1/d_{hkl}$ ist, zu den Beugungsordnungen (110) auf dem blauen Kreis eingetragen. Neben den dominanten $l = 0$ Maxima (gelbe Ellipsen) sind zusätzlich dunklere Maxima zu $l = 2$ (siehe z. B. in der rosa Ellipse) und einige Reflexe des NaCl zu sehen.

In dem Beugungsbild, das bei nahezu senkrechtem Einfall auf den Film aufgenommen wurde, gehören die dominanten Reflexe zu $l = 0$ Ebenen (weitere in den gelben Ellipsen) des reziproken Gitters. Innerhalb des blauen Kreises sind noch weitere Beugungsmaxima sichtbar. Die Reflexe des Ringes, der um 15° gedreht ist, können NaCl zugeordnet werden. Das Erscheinen dieser Reflexe ist durch die Präparation der Bismutfilme auf Natriumchloridkristallen zu erklären. Des Weiteren sind im Untergrund zahlreiche dunklere Beugungsmaxima zu sehen (z. B. die in der rosa Ellipse). Diese können Ebenen des reziproken Gitters mit dem Index $l = 2$ zugeordnet werden.

Für eine Indizierung der Reflexe sind weitere Faktoren, wie der Strukturfaktor und die Fehlanpassung an die Beugungsbedingung zu berücksichtigen. Daher wurde eine

Drehung um seine Raumachse so ausgerichtet werden, dass die beugende Ebene parallel zur xy -Ebene des zuvor festgelegten Koordinatensystems wird. Dies geschieht durch die Multiplikation mit einer Drehmatrix $T_{Rotation}$ zur Drehung um die y -Achse um den Winkel β im Uhrzeigersinn. Mit dieser Drehung kann das Experiment zur Vermessung der Rockingkurve (siehe Kapitel 2.2) durch Drehung um die y -Achse nachgestellt werden.

$$T_{Rotation} = \begin{pmatrix} \cos(\beta) & 0 & -\sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Zur Abbildung der tatsächlichen Beugungsbedingung reicht es nicht aus, ausschließlich den Strukturfaktor einzubeziehen. Ebenfalls muss die Fehlanpassung s berücksichtigt werden. Dies geschieht über die den Ellipsoid beschreibende Rockingkurve $I(s)$. Mit dem Wissen um die Größe der Fehlanpassung kann aus der Rockingkurve eines jeweiligen (hkl) -Tripels auf die zu erwartende Intensität des entsprechenden Reflexes im Beugungsbild geschlossen werden.

Hierbei muss beachtet werden, dass die Ellipsoiden des reziproken Gitters immer entlang der c -Achse des Kristalls (parallel zu \hat{z}') ihre längste Ausdehnung aufweisen. Um die korrekte Streuintensität und den Erscheinungspunkt im Beugungsbild einer gedrehten Probe zu bestimmen, wird der relative Neigungswinkel der z -Achse des Experiments (\hat{z}) im Vergleich zur c -Achse der Probe (\hat{z}') benötigt. Dieser kann aus dem Skalarprodukt der beiden Einheitsvektoren ermittelt werden:

$$\hat{z} \cdot \hat{z}' = \cos(\beta)$$

In der Rechnung wird die Projektion des reziproken Gittervektors \mathbf{G}_{hkl} auf die z -Richtung $\mathbf{G}_{hkl,z}$ benötigt, da dessen Länge dem Abstand zur nominellen beugenden Ebene mit $l = 0$ wiedergibt.

$$\mathbf{G}_{hkl,z} = [\mathbf{G}_{hkl} \cdot (0, 0, 1)] \cdot (0, 0, 1) \quad (4.2)$$

Zusätzlich ist die Position des Gitterpunktes $G_{hkl,xy}$ in der Ebene senkrecht zum Elektronenstrahl (xy -Ebene) von Interesse. Sie kann aus der Projektion des reziproken Gittervektors auf diese Ebene $G'_{hkl,xy}$ und einer Korrektur der Neigung des Ellipsoiden zur z -Achse erfolgen. Hierbei findet ausschließlich eine Betrachtung der Korrektur des Betrages von $G'_{hkl,xy}$ statt, da die Richtung des Vektors innerhalb der Ebene bleibt erhalten.

$$\begin{aligned} G_{hkl,xy} &= G'_{hkl,xy} - \tan(\beta) G_{hkl,z} - \tan(\beta) d_{E-0} \\ &= G''_{hkl,xy} - \tan(\beta) d_{E-0} \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\mathbf{G}'_{hkl,xy} = [\mathbf{G}_{hkl} \cdot (1, 0, 0)] \cdot (1, 0, 0) + [\mathbf{G}_{hkl} \cdot (0, 1, 0)] \cdot (0, 1, 0) \quad (4.4)$$

Hierin ist d_{E-0} der Abstand der Ewaldkugel zur $l = 0$ Ebene. Aus den beiden Größen $G_{hkl,z}$ und d_{E-0} kann die Distanz zwischen dem reziproken Gitterpunkt und der durch die Beugungsbedingung gegebenen Ewaldkugel, die der Fehlanpassung entspricht, ermittelt werden:

$$s = \frac{|G_{hkl,z} + d_{E-0}|}{\cos(\beta)} \quad (4.5)$$

Zur Veranschaulichung sind die Größen als ein Schnitt durch die xz -Ebene in Abbildung 4.3 dargestellt. Die grünen Pfeile, die aus dem Rand erscheinen, stellen die Impulsvektoren der Elektronen dar. Eingetragen sind die wichtigen Abstände für das blau gezeigte Gitter, das dem roten nach einer Rotation um den Winkel β entspricht.

Die Ellipsoide werden über die Rockingkurve $I(s)$ berücksichtigt. Sie kann mit Gleichung 2.14 berechnet werden. Allerdings muss die Divergenz des Elektronenbündels an der Probe berücksichtigt werden. Sowohl die Streuintensität als auch die gemessene „Rockingkurve“ eines Reflexes ergeben sich aus der Faltung dieser beiden Funktionen. Zur Bestimmung der „echten Rockingkurve“ müsste das Elektronenstrahlprofil an der Probe exakt bekannt, was im vorliegenden Experiment nicht der Fall ist. Außerdem ist nicht sicher, ob die Probe eine durchgehende einkristalline Schicht ist. Jeder Defekt kann die Rockingkurve beeinflussen. Trotz all dieser Unbekannten liefert die gemessene Rockingkurve wichtige Information. Sie wurde durch

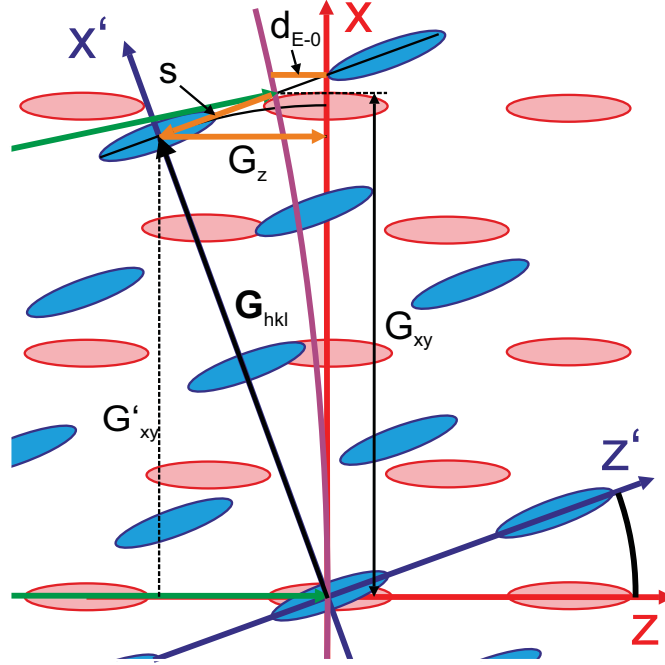


Abbildung 4.3: Dargestellt ist ein Ausschnitt des reziproken Gitters, der zur Verdeutlichung der berechneten Größen wie den Projektionen ($\mathbf{G}'_{hkl,xy}$ und $\mathbf{G}_{hkl,z}$) des reziproken Gittervektors \mathbf{G}_{hkl} auf die Achsen und der Fehlanpassung s dient. Die grünen Pfeile stellen die Impulsvektoren der Elektronen dar (Einfall entlang der z -Achse). Das blaue Gitter stellt eine im Vergleich zum roten rotierte Probe dar. ($\mathbf{G}_{hkl,xy}$ - im Beugungsbild sichtbarer Gittervektor; d_{E-0} - Distanz zwischen roter x -Achse und Ewaldkugel (lila Kreisbogen))

Drehung der Probe ermittelt, was einer experimentellen Änderung der Fehlanpassung entspricht. Somit wurde die Faltung zwischen dem Elektronenstrahl und dem Ellipsoiden als Funktion der Fehlanpassung gemessen. Daher kann die Ausrichtung des Filmes bestimmt werden, wie im nächsten Abschnitt diskutiert wird. Mit dieser Kurve ist es möglich, eine Verbindung zwischen der Intensitätsänderung eines Maximum und der zugrunde liegenden Veränderung im Gitter zu ziehen.

Um die Berechnung in diesem Punkt mit der Praxis in Deckung zu bringen, wurde der Parameter der Probendicke so variiert, dass die Breite der berechneten Rockingkurve zu der der gemessenen passt. Dazu kann die effektive Probendicke

L_{eff} durch Anpassen der gemessenen Rockingkurven mit Gleichung 2.14 ermittelt werden. Diese beträgt $L_{eff} \approx 2\text{ nm}$, was um einen Faktor 10 kleiner ist als die nominelle Probendicke $L = 22\text{ nm}$, die aus der Präparation bekannt ist.

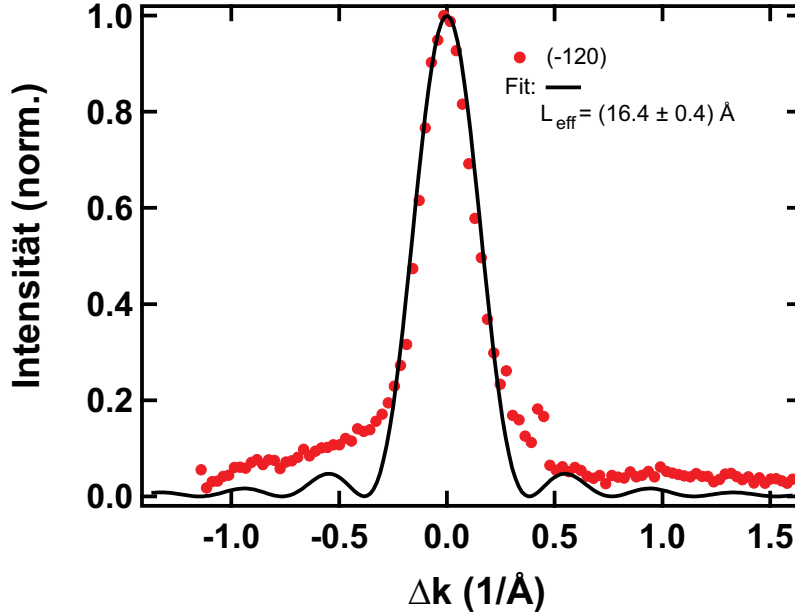


Abbildung 4.4: Aufgetragen ist die normierte gemessene Rockingkurve des Bismut. Die durchgezogene schwarze Linie ist eine Anpassung an die Daten nach Gleichung 2.14 zur Ermittlung des zur Berechnung benötigten Parameters der effektiven Probendicke L_{eff} .

In der Diskussion der Intensität eines Reflexes ist zusätzlich der Strukturfaktor S_G von Bedeutung, der in Gleichung 2.6 definiert wurde. Als Intensität des Reflexes ergibt sich somit:

$$I_{total} = S_G \cdot I(s) \quad (4.6)$$

In der Ausführung dieser Rechnung für Bismut ergeben sich bei senkrechtem Einfall der Elektronen auf die Probenoberfläche für ausgewählte Reflexe die in Tabelle 4.1 zusammengestellten Ergebnisse. In Summe lässt sich sagen, dass es im Rahmen dieser Rechnung möglich ist, Reflexe aus Ebenen mit $l \neq 0$ zu sehen, allerdings mit einem relativen Streuintensitätsunterschied zu den $l = 0$ Ordnungen von 10^{-2} . Diese wurden im Beugungsbild nach Verbesserung der Elektronenquelle als sehr viele

(hkl)	d_{hkl}	G_{hkl}	G_{xy}	s	S_G	$I(s)$	I_{total}
-101	3.7305	1.684	1.5984	0.5165	0.3626	$3.03 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
-10-2	3.2743	1.919	1.5984	-1.0762	34.56	$8.17 \cdot 10^{-3}$	$2.82 \cdot 10^{-1}$
110	2.2695	2.769	2.7685	-0.0432	36.0	$9.39 \cdot 10^{-1}$	$3.38 \cdot 10^1$
201	1.9389	3.241	3.1968	0.4733	0.3626	$4.46 \cdot 10^{-2}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$
20-2	1.8653	3.369	3.1968	-1.1194	34.56	$7.67 \cdot 10^{-3}$	$2.65 \cdot 10^{-1}$
300	1.3103	4.795	4.7952	-0.1297	36.0	$5.51 \cdot 10^{-1}$	$1.98 \cdot 10^1$
220	1.1348	5.537	5.5371	-0.1729	36.0	$3.26 \cdot 10^{-1}$	$1.17 \cdot 10^1$

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der berechneten Größen ($\hat{z}' || \hat{z}$): Länge des reziproken Gittervektors (G_{hkl}), dessen Projektion auf die beugende Ebene (G_{xy}), der Strukturfaktor (S_G), die Fehlanpassung (s) und die Streuintensität laut Rockingkurve ($I(s)$) und gesamt ($I(total)$) zu dem jeweiligen Tripel (hkl) in hexagonaler Notation. (Längen in \AA , Impulse in $1/\text{\AA}$)

(hkl)	I_{total}	I_{norm}	$I_{Messung,n}$
-101	0.01099	$1.08 \cdot 10^{-4}$	—
-10-2	0.28246	$3.27 \cdot 10^{-3}$	$2.36 \cdot 10^{-2}$
110	33.81556	1	1
201	0.00162	$3.11 \cdot 10^{-4}$	—
20-2	0.26507	$4.27 \cdot 10^{-4}$	$7.72 \cdot 10^{-2}$
300	19.84345	$5.19 \cdot 10^{-1}$	$1.69 \cdot 10^{-1}$
220	11.73942	$2.67 \cdot 10^{-1}$	$4.66 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.2: Vergleich der Streuintensitäten aus der Rechnung ($\hat{z}' || \hat{z}$) und dem Experiment (Beugungsbild Abbildung 4.1) zu dem jeweiligen Tripel (hkl) in hexagonaler Notation zur Verifikation der Ordnung. ($I_{norm} = I_{total}(hkl)/I_{total}(110)$)

dunkle Reflexe sichtbar.

In Abbildung 4.5 ist das mithilfe der oben beschriebenen Routine interpretierte Beugungsbild von Bismut zu sehen. In der Zuordnung wurden die $l = 2$ Reflexe gewählt, da diese trotz des größeren Abstandes zur Ewaldkugel einen wesentlich

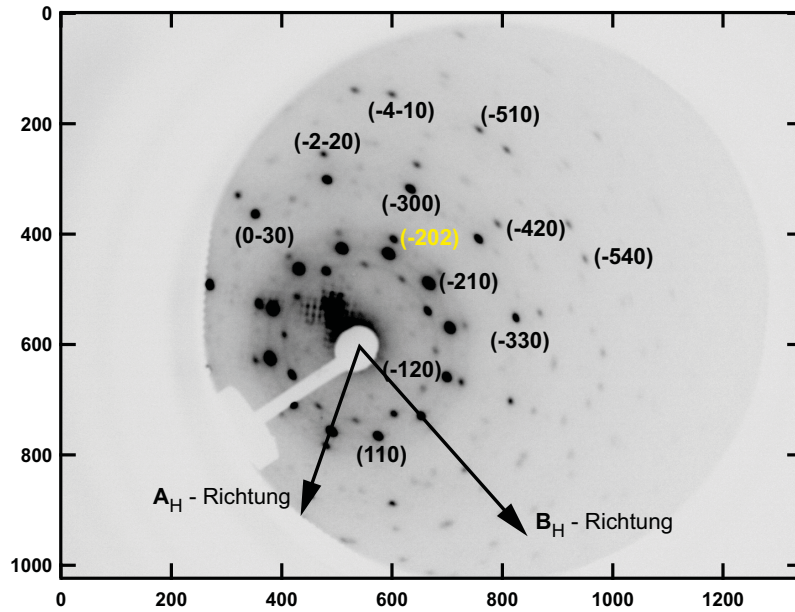


Abbildung 4.5: Zuordnung der Reflexe im Beugungsbild von Bismut: Die schwarzen Pfeile zeigen die Richtungen der Basisvektoren des reziproken Gitters zu einer der Domänen.

größeren Strukturfaktor aufweisen als die der $l = 1$ Reflexe. Dies führt zu einer Streuintensität relativ zu den $l = 0$ Reflexen von 10^{-2} für $l = 2$ und 10^{-4} für $l = 1$. Damit passt der beobachtete Streuintensitätsunterschied zwischen den Ordnungen zu dem berechneten zwischen $l = 0$ und $l = 2$.

Durch die Möglichkeit einer Rotation der Probe relativ zur Bewegungsrichtung der Elektronen ist es möglich, zu jeglichem experimentellen Bild eine entsprechende Indizierung zu erhalten. Bei Einsetzen des entsprechenden Gitters in die Rechnung kann das Beugungsbild jeglicher Probe ermittelt werden.

4.1.2 Ausrichtung des Bismutfilmes

Um eine qualitative Aussage über die Effekte in den Beugungsexperimenten machen zu können, ist es notwendig die Ausrichtung des Filmes relativ zur Elektronenstrahlrichtung zu kennen. Bereits bei einem genaueren Blick auf die bisher gezeigten Beugungsbilder fällt auf, dass die Intensitäten der Reflexe auf einem Ring nicht gleich

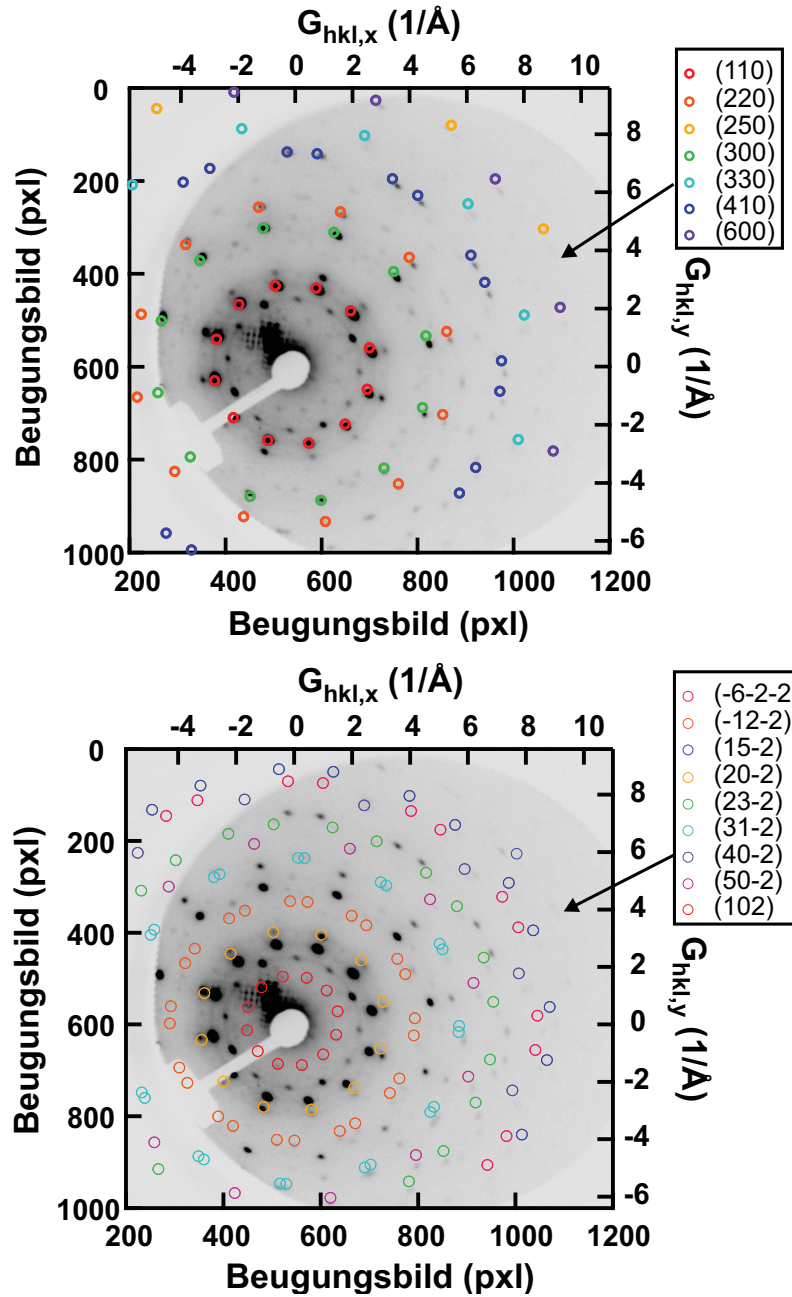


Abbildung 4.6: Darstellung des berechneten Streumusters bei senkrechtem Einfall der Elektronen der $l = 0$ und $l = 2$ Ordnungen im Vergleich mit dem Beugungsbild der Bismutprobe. Das Streumuster ist als Funktion der Längen der Gittervektoren (obere und rechte Achse) und das Beugungsbild über die Bildpixel (untere und linke Achse) aufgetragen.

sind. Es gibt hellere und dunklere unter ihnen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Ausrichtung der Filmoberfläche nicht exakt senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektronen ist. Eine Möglichkeit, diese Fehlneigung zu quantifizieren, ist, die Intensitäten gegenüberliegender Reflexe miteinander zu vergleichen. Wenn dies für zwei senkrechte Rotationsachsen geschieht, kann aus den ermittelten Neigungswinkeln um die beiden gewählten Achsen eine neue Drehachse des Filmes und der Rotationswinkel um sie ermittelt werden. Diese Größen beschreiben dann die Ausrichtung der Probe relativ zum Elektronenstrahl.

Um diese Bewertung unabhängig von dem jeweils verwendeten Aufbau zu machen, ist es sinnvoll, die Streuintensitäten in die Anzahl der detektierten Elektronen NoE zurück zurechnen. Die Anzahl der detektierten Elektronen kann aus der integrierten Streuintensität I eines Reflexes berechnet werden, wenn die Größe des gemittelten Bereichs (A_{ROI}) sowie die Detektorempfindlichkeit ($C_{cts\ pro\ Elektr.}$) bekannt sind.

$$NoE = \frac{I \cdot A_{ROI}}{C_{cts\ pro\ Elektr.}} \quad (4.7)$$

Die Verhältnisse der Reflexe können dann mit dem Verhältnis der gemessenen Rockingkurven verglichen werden, die zum selben Netzebenenabstand gehören. Diese Kurven werden experimentell aus der Aufnahme von Beugungsbildern zu unterschiedlichen Winkeln β der Rotation um die y -Achse (wie zuvor festgelegt 4.2) bestimmt und über denselben Zusammenhang in die Anzahl der detektierten Elektronen überführt. Der Quotient der normierten Anzahl der detektierten Elektronen zu zwei Reflexen senkrecht zur Rotationsachse der ersten Ordnung (110) ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Die eingetragenen Fehlerbalken entsprechen den statistisch erwarteten bei der jeweiligen Anzahl an detektierten Elektronen und den durchgeführten Mittelungen. Eine Fehlneigung des Films muss sich im Bereich von $\approx \pm 4^\circ$ befinden, da außerhalb dieses Bereiches keine eindeutige Aussage über den Neigungswinkel möglich ist.

Aus der Auftragung lässt sich entnehmen, dass der Film um $\beta = 4^\circ$ (Schnittpunkt des 3 Uhr zu 9 Uhr Verhältnisses) und $\gamma = 1^\circ$ (Schnittpunkt des 6 Uhr zu 12

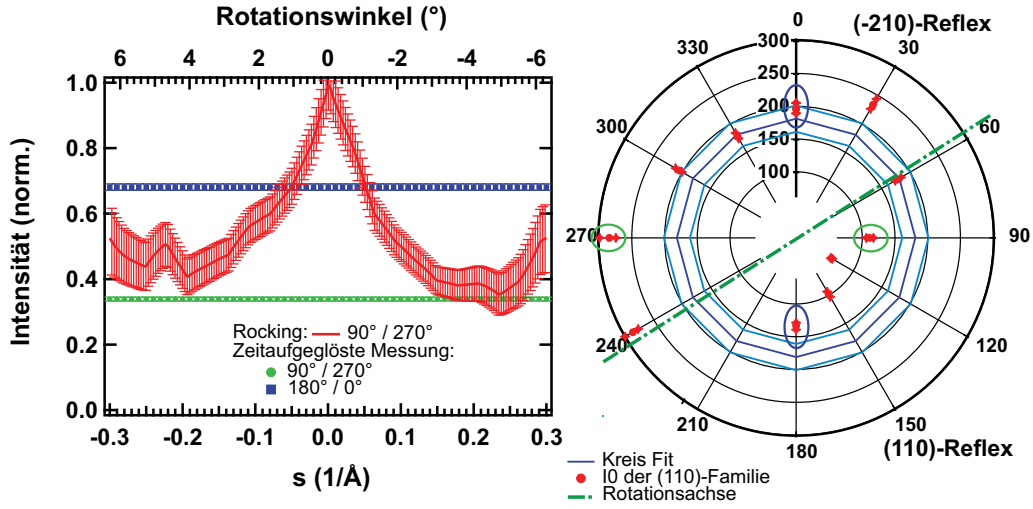


Abbildung 4.7: Links: Quotient der Anzahl der detektierten Elektronen als Funktion des Rotationswinkels und der Fehlanpassung s . Schnittpunkte der grünen und blauen Punkte (Intensitätsverhältnisse zweier gegenüberliegender Reflexe) mit der roten Kurve geben die möglichen Rotationswinkel der Probe zu den Achsen an. Rechts: Darstellung der absoluten Streuintensitäten in Polarkoordinaten. Der aufgetragene Winkel entspricht der jeweiligen Position eines Reflexes auf dem Beugungsring. Zum besseren Vergleich mit dem Beugungsbild ist die Indizierung des zugehörigen Reflexes für zwei Winkel gegeben. Zu den mit den blauen und grünen Ellipsen markierten absoluten Streuintensitäten wurde das jeweilige Verhältnis im linken Graphen aufgetragen. Die ungleichmäßige Verteilung der absoluten Streuintensität ist gut zu erkennen.

Uhr Verhältnisses) geneigt ist. Aus diesen Winkeln kann die neue Drehachse und der Rotationswinkel Φ der Probe zu dieser bestimmt werden. Die Ausrichtung der neuen Rotationsachse ist durch den Rotationswinkel ϕ in der xy -Ebene relativ zur x -Achse bestimmt. Die beiden Winkel können aus der Schnittgeraden der zwei zu vergleichenden Ebenen und dem Winkel zwischen den Normalenvektoren dieser ermittelt werden:

$$\phi = \arctan\left(\frac{\tan(\gamma)}{\sin(\beta)}\right) \quad (4.8)$$

$$\Phi = \arccos(\cos(\beta) \cos(\gamma)) \quad (4.9)$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die folgenden Winkel für die hier vermessene Fehlneigung $\beta = 4^\circ$ und $\gamma = 1^\circ$:

$$\phi = 14^\circ \text{ und } \Phi = 4^\circ \quad (4.10)$$

In Abbildung 4.7 ist die Achse der Ausrichtung im Polardiagramm in grün ebenfalls eingetragen. Der entsprechende Ausrichtungswinkel der Intensitätsverteilung im Beugungsbild und damit die Achse der Probenausrichtung beträgt 58° , da die x -Achse 90° entspricht und eine relative Drehung um 19° des Beugungsbildes zuvor ausgeglichen wurde.

4.2 Zeitaufgelöste Beugung: Änderungsinterpretation

Nachdem das statische Gitter nun betrachtet wurde, stellt sich die Frage, wie sich die Laseranregung auf die Beugung auswirkt. Um einen ersten Eindruck zu gewinnen, ist in Abbildung 4.8 ein Differenzbild gezeigt. Für die Subtraktion wurden alle Beugungsbilder vor der Anregung gemittelt, um ein gemittelttes Bild vor der Anregung I_{0ps} zu erhalten. $10ps$ nach der Anregung wurden alle Bilder, die zu einem Verzögerungszeitintervall von $10ps$ gehören, ebenfalls gemittelt, um ein gemittelttes Beugungsbild nach der Anregung I_{10ps} zu ermitteln. Das Differenzbild entspricht der Subtraktion der beiden Beugungsbilder, die auf das Bild vor der Anregung skaliert wird:

$$I_{Diff} = \frac{I_{0ps} - I_{10ps}}{I_{0ps} - \text{offset}} \quad (4.11)$$

In dieser Abbildung sind Orte, die an Streuintensität gewinnen, in rot bis schwarz, und solche, die an Streuintensität verlieren, in weiß bis blau dargestellt. Bei einer vergleichenden Betrachtung der Abbildung ist eindeutig zu erkennen, dass alle Reflexe eine Abnahme in ihrer Streuintensität, verursacht durch die Anregung, erfahren.

Ebenfalls ist zu erkennen, dass sie auf Reflexen zum gleichen Netzebenenabstand ähnlich ist.

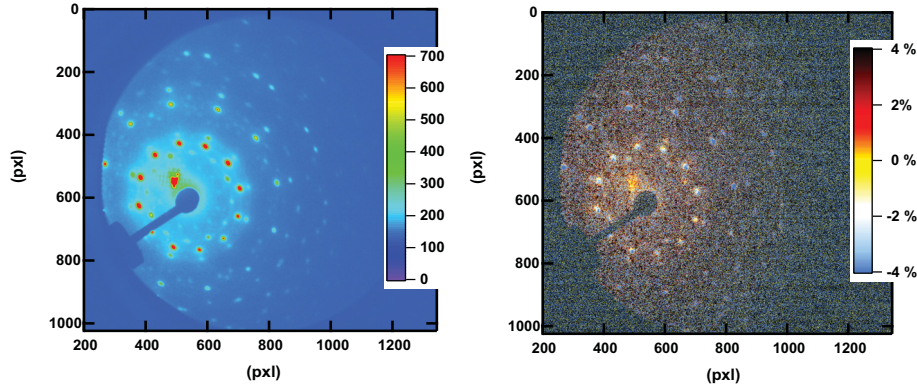


Abbildung 4.8: Gezeigt wird das Beugungsbild (links) und ein skaliertes Differenzbild (rechts, vor zu 10ps nach optischer Anregung (Bestimmung siehe Text)) des Bismuts im Vergleich. Im Differenzbild, das die Änderungen in Prozent wieder gibt, zeigen rote bis schwarze Bereiche, dass im Beugungsbild eine Streuintensitätszunahme erfolgt, und weiß bis blaue Bereiche, dass die Anregung Streuintensitätsabnahme bewirkt. Es ist eine Streuintensitätsabnahme der Reflexe im Beugungsbild beim Vergleich der beiden Bilder zu erkennen.

Ursache für die Abnahme der Beugungsintensität der einzelnen Reflexe ist die Zunahme der atomaren Bewegung. Generell können zwei Gruppen von Bewegungen unterschieden werden. Zum einen die mit steigender Temperatur zunehmende thermische Bewegung der Atome. Zum anderen können durch die Laseranregung auch kohärente Gitterschwingungen angeregt werden, z. B. transversale oder longitudinale akustische Wellen. In diesem Fall hat die Auslenkung der Atome eine Vorzugsrichtung. Aufgrund ihrer Unterschiede in der Art der Bewegung werden sich auch ihre Auswirkungen im Beugungsexperiment unterscheiden. Wie sich diese Bewegungsmuster im Experiment manifestieren, wird in den folgenden zwei Unterkapiteln näher betrachtet.

4.2.1 Thermische Bewegung

Die Auswirkungen einer thermischen Bewegung können mit dem Debye-Waller-Effekt beschrieben werden. Der Debye-Waller-Effekt führt zu einer Erniedrigung der Beugungsintensität der einzelnen Reflexe.

Formal kann dies über die Streuamplitude, die ohne Laseranregung mit Gleichung 2.11 beschrieben wird, hergeleitet werden. Bei Vernachlässigung der Fehlanpassung hat die Streuamplitude vor der Anregung die folgende Form:

$$\begin{aligned} A_{hkl} &= \sum_{u,v,w} \sum_j f_j e^{-i(\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_{uvw}) \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \\ &= A_{hkl,0} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Die Laseranregung bewirkt eine Auslenkung \mathbf{o} der Atome, die den Ortsvektor modifiziert. Dies ändert die Streuamplitude zu:

$$A_{hkl} = \sum_{uvw} \sum_j f_j e^{-i(\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_{uvw} + \mathbf{o}) \cdot \mathbf{G}_{hkl}}. \quad (4.13)$$

Im Experiment wird ein zeitliches Mittel der Amplitude beobachtet.

$$\begin{aligned} \langle A_{hkl} \rangle &= \left\langle \sum_{uvw} \sum_j f_j e^{-i(\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_{uvw} + \mathbf{o}) \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \right\rangle \\ &= A_{hkl,0} \langle e^{-i\mathbf{o} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \rangle \end{aligned} \quad (4.14)$$

Die Streuintensität des Reflexe zu (hkl) hat dann die folgende Form:

$$I_{hkl} = I_0 \cdot \langle e^{-i\mathbf{o} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \rangle^2. \quad (4.15)$$

Die Exponentialfunktion lässt sich bei kleinen Variationen \mathbf{o} wie folgt nach Taylor entwickeln:

$$\begin{aligned} \langle e^{-i\mathbf{o} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \rangle &= \langle 1 - i\mathbf{o} \cdot \mathbf{G}_{hkl} + \frac{1}{2}(-i\mathbf{o} \cdot \mathbf{G}_{hkl})^2 + \dots \rangle \\ &= 1 - i \langle \mathbf{o} \cdot \mathbf{G}_{hkl} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\mathbf{o} \cdot \mathbf{G}_{hkl})^2 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (4.16)$$

Das erste Entwicklungsglied verschwindet, weil der Mittelwert der atomaren Auslenkung bei der thermischen Bewegung Null ist. Das zweite Glied ergibt sich aufgrund

der Annahme einer gleichmäßigen Richtungsverteilung von \mathbf{o} im dreidimensionalen Raum zu

$$\langle (\mathbf{o} \cdot \mathbf{G}_{hkl})^2 \rangle = \frac{1}{3} G_{hkl}^2 \langle o^2 \rangle. \quad (4.17)$$

$\langle o^2 \rangle$ ist die mittlere quadratische Auslenkung (MSD - mean squared displacement) und charakterisiert den Radius der Kugel in dem die atomare Bewegung stattfindet. Durch Einsetzen von 4.17 in 4.16 resultiert

$$\begin{aligned} \langle e^{-i\mathbf{o} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \rangle &= 1 - \frac{1}{6} G_{hkl}^2 \langle o^2 \rangle \dots \\ &\approx e^{-\frac{1}{6} G_{hkl}^2 \langle o^2 \rangle}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Somit ergibt sich die zu beobachtende Streuintensität bei einer mittleren quadratischen Auslenkung $\langle o^2 \rangle$ des Beugungsmaximas zu \mathbf{G}_{hkl} zu

$$I_{hkl} = I_0 \cdot e^{-\frac{1}{3} G_{hkl}^2 \langle o^2 \rangle}. \quad (4.19)$$

Aus der Messung der Intensitätsänderung der Maxima im Beugungsbild kann also rückgeschlossen werden auf die mittlere Auslenkung der Atome. Experimentell wird sie aus der Steigung der Auftragung des negativen Logarithmus der Streuintensitätsänderung über dem Quadrat des inversen Netzebenenabstandes gewonnen:

$$\begin{aligned} -\ln \left(\frac{I_{hkl}}{I_0} \right) &= \frac{1}{3} G_{hkl}^2 \langle o^2 \rangle \\ \Leftrightarrow \langle o^2 \rangle &= 3 \frac{-\ln \left(\frac{I_{hkl}}{I_0} \right)}{G_{hkl}^2} \\ &= \frac{3}{4\pi^2} \frac{-\ln \left(\frac{I_{hkl}}{I_0} \right)}{1/d_{hkl}^2} \\ &= \frac{3}{4\pi^2} \cdot \text{Steigung} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Die Zunahme der MSD hängt mit der durch die Laseranregung verursachten Erhöhung der Temperatur zusammen. Die Debye-Approximation liefert eine gute Näherung für den Zusammenhang dieser mittleren Auslenkung mit der Temperaturerhöhung. Die Herleitung des Zusammenhangs der mittleren quadratischen Auslenkung aus der Debyeschen Zustandsdichte wird im Folgenden näher betrachtet.

Allgemein lässt sich die Energie, die im phononischen System des Kristalls steckt, über ihre Zustandsdichte $D(\omega)$ und die Besetzung der Zustände nach der Bose-Einstein-Verteilung ermitteln. Dies geschieht durch ein Integral über das Frequenzspektrum, wie es in Gleichung 4.21 zu sehen ist, mit der energetischen Besetzung nach der Bose-Einstein-Verteilung:

$$E_{\text{Phonon}} = \int_0^{\omega_m} D(\omega) \left(\frac{h q \omega}{\exp(\frac{h q \omega}{k_B T}) - 1} \right) d\omega \quad (4.21)$$

In Gleichung 4.21 ist die Nullpunktsenergie vernachlässigt worden. Debye beschreibt die Zustandsdichte des Phononensystems, indem er den akustischen Zweig im Zentrum der Brillouinzone mit einer linearen Funktion nähert, was gleichbedeutend ist mit einer konstanten Schallgeschwindigkeit. Die Zustandsdichte, die sich daraus für einen dreidimensionalen Körper ergibt, sieht wie folgt aus:

$$D(\omega) = \frac{9 N}{\omega_D^3} \cdot \omega^2, \quad (4.22)$$

wobei N die Anzahl der Atome bzw. Elementarzellen angibt. Sie wächst mit der zweiten Potenz in der Frequenz an und reicht bis zu einer materialspezifischen Abschnidefrequenz. Die Debyesche Abschnidefrequenz ω_D ergibt sich aus der Forderung, dass das Integral über die Zustandsdichte, das der Gesamtzahl aller Zustände entspricht, gleich N (Anzahl der Atome bzw. der Elementarzellen) $\cdot 3$ (Zahl der Freiheitsgrade) ist.

$$\begin{aligned} \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega &= 3 N \\ \Rightarrow \omega_D &= \bar{v}_S \cdot \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Hier ist V das Volumen des Kristalls und \bar{v}_S die mittlere Schallgeschwindigkeit. Sie wird aus den Beiträgen der longitudinalen (v_L) und den transversalen (v_T) Schallgeschwindigkeit über den folgende Zusammenhang ermittelt:

$$\frac{1}{\bar{v}_S^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \quad (4.24)$$

Zur Bestimmung der mittleren quadratischen Auslenkung ergibt sich somit

$$\langle o^2 \rangle = \frac{9 \hbar T}{k_B M_{EZ} \Theta_D^2} \frac{T}{\Theta_D} \left(\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \right). \quad (4.25)$$

Hierbei ist M_{EZ} die Masse der primitiven Elementarzelle und $\Theta_D = \frac{\hbar q \omega_D}{k_B}$ die Debyetemperatur. Unter der Annahme hoher Temperaturen ($T \gg \Theta_D$) resultiert für die mittlere quadratische Auslenkung

$$\langle o^2 \rangle = \frac{9 \hbar^2}{k_B M_{EZ} \Theta_D^2} T. \quad (4.26)$$

Bei der Auswertung der experimentellen Daten lässt sich der aus der Steigung ermittelten MSD eine Temperatur zuordnen. Der notwendige formale Zusammenhang kann durch Gleichsetzen von 4.20 und 4.26 entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \frac{3}{4\pi^2} \cdot \text{Steigung} &= \frac{9 \hbar^2}{k_B M_{EZ} \Theta_D^2} T \\ \Leftrightarrow T &= \frac{k_B M_{EZ} \Theta_D^2}{3 \hbar^2} \cdot \text{Steigung}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

4.2.2 Kohärente Bewegung

Als gerichtete Bewegungen werden hier solche bezeichnet, die eine Vorzugsrichtung besitzen. In dieser Arbeit werden vor allem Prozesse der folgenden Art betrachtet.

Die Laseranregung führt zu einem Anstieg der Gittertemperatur nach der Relaxation der elektronischen Energie. Durch diese ist der Druck in der angeregten Probe erhöht. Der Druckausgleich erfolgt über Kompressions- und Expansionswellen (Verdichtungs- und Verdünnungswellen), dass heißt longitudinale elastische Wellen, die zwischen den beiden Grenzflächen des Probenfilms hin- und herlaufen. Diese Wellen entsprechen auf atomarer Ebene Auslenkungen der Atome senkrecht zu den Grenzflächen. Diese Veränderungen sind über die Dicke der Probe nicht zwingend homogen, sondern treten in Profilen auf.

Die Auswirkung dieser gerichteten atomaren Bewegung auf die Intensität der Beugung wird in Kapitel 6 betrachtet.

Kapitel 5

Gittererwärmung kristalliner Proben

Bei der Untersuchung und Interpretation einer großen Zahl von physikalischen Prozessen spielt die Anregung des Gitters, Gitterschwingungen, eine wichtige Rolle. Da es sich um Prozesse auf der Zeitskala von Picosekunden handelt ist es entscheidend solche Änderungen des Gitters zeitaufgelöst messen zu können. Dies ist mit der zeitaufgelösten Röntgen- und Elektronenbeugung möglich. Die in dieser Arbeit verwendete Elektronenbeugung bietet den Vorteil, dass viele Beugungsordnungen gleichzeitig aufgenommen werden können.

In diesem Kapitel werden die gemessenen Änderungen der Beugungsintensität der einzelnen Reflexe als Funktion der Verzögerungszeit zwischen der optischen Anregung und Elektronenabfrage analysiert. Dabei geht es in erster Linie um die laserinduzierte thermische Bewegung, die mit Hilfe des Debye-Waller-Effekts gemessen werden kann. Es wird eine Erweiterung des oben beschriebenen einfachen Debye-Waller-Modells behandelt, welches die Möglichkeit einer Anisotropie der thermischen Bewegung berücksichtigt. Des Weiteren wird die Zeitskala der beobachteten Anregungen behandelt werden.

5.1 Polykristalline Metallfilme

Eine Voraussetzung für die Transmissionselektronenbeugung ist, dass die Proben freistehend und dünn (wenige 10 nm) sein müssen, damit sie für die gebeugten Elektronen transparent ist, und eine Beschreibung im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie erfolgen kann.

In der Elektronenmikroskopie werden die Proben auf Kupfernetze mit einem Durchmesser von 3 mm präpariert. Beim Betreiben dieser Anlagen werden dünne Filme aus Gold (Au), Silber (Ag), oder Kupfer (Cu) als Standard zur Eichung der Experimente genutzt. Diese Filme weisen eine polykristalline Struktur auf. Im Beugungsbild sind durch die zufällige Ausrichtung kleiner Kristallite zueinander keine diskreten Reflexe, sondern durchgehende Ringe bei den Netzebenenabständen zu sehen. Sie werden als Standard verwendet, da die Netzebenenabstände und die relativen Streuintensitätsverhältnisse bekannt sind.

An diesen Filmen sind auch zeitaufgelöste Experimente durchgeführt worden, wie in [10] beschrieben wird. Um einen Einblick in die zeitliche Entwicklung der Beugungsintensität zu gewinnen, wurde die Beugungsintensität der Beugungsringe zu jedem Zeitpunkt radial integriert. Eine Auftragung über die Verzögerungszeit zeigt eine Abnahme der Streuintensität nach der Anregung zum Zeitpunkt $t = 0$. Aus der Auftragung der relativen Streuintensitätsänderung über dem Quadrat der inversen Netzebenenabstände kann nach dem Debye-Waller Effekt eine transiente mittlere quadratische Auslenkung ermittelt werden, die durch die Anregung hervorgerufen wurde. Diese kann im Rahmen der Debye-Näherung in einen Temperaturanstieg umgerechnet werden.

Zusätzlich beobachtet man auch eine Absenkung der Intensität des durchgelassenen Elektronenstrahls ("direkter Anteil") [47]. Dieser zeigt sich als Achsenabschnitt auf der senkrechten Achse in der Auftragung des negativen Logarithmus der Beugungsintensitätsänderung über dem Quadrat des inversen Netzebenenabstandes. Eine Vernachlässigung dieses Anteils führt zu einer Überschätzung der Anregung. Die

Intensitätsabnahme des (000) kann mit einer Zunahme inelastischer Streuprozesse erklärt werden und konnte auch in statischen Experimenten bei unterschiedlichen Probentemperaturen gezeigt werden [48, 49, 50].

Die hier beschriebenen zeitaufgelösten Experimente liefern Information über den Anstieg der Gittertemperatur nach der Laseranregung und der Zeitkonstante.

5.2 Einkristalline Proben

Beim Übergang von polykristallinen zu einkristallinen Proben gewinnt man Informationen über die Anregung der Gitterschwingungen. Im Beugungsbild werden einzelne Reflexe sichtbar, die bestimmten kristallinen Richtungen zugeordnet sind. Daher können an einkristallinen Proben z.B. auch richtungsabhängige Effekte studiert werden. Eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung der Experimente ist die Möglichkeit, einkristalline Filme zu präparieren.

Je nach den kristallinen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials gibt es unterschiedliche Wege, Filme ausreichender Dünne herzustellen. Exfoliation ist eine Möglichkeit bei der kristalline Schichtstrukturen, die eine ausgezeichnete Spaltrichtung aufgrund einer loseren Bindung besitzen. Man kann durch mehrfaches Abziehen mit einem Klebestreifen kristalline Schichten in ausreichender Dünne gewinnen. Wenn die kleinen Bruchstücke von dem Klebeband gelöst und freistehend auf ein Netz zur Beugung übertragen werden können, stehen diese der Transmissionsbeugung zur Verfügung.

Eine andere Möglichkeit ist epitaktisches Wachsen, wie es bei den verwendeten Elementarkristallproben angewendet wurde. Hierbei werden in einer speziellen Präparationskammer auf atomar glatten Salzkristallen (NaCl) mittels Verdampfen Filme in gewünschter Dicke gewachsen. Die verwendeten Rezepte gestatten es sowohl Bismut [30] als auch Nickel in einkristalliner Struktur zu wachsen.

5.3 Bismut - einkristalliner Film

Bismut wächst in einer A7 rhomboedrischen Struktur, die ebenso wie die Präparation der dünnen Filme in Kapitel 2.4.1 beschrieben wird. Es besitzt wegen seiner biatomaren Basis drei optische Phononenmoden. Diese sind zum einen eine Streck-schwingung der Basisatome zu einander (A_{1g}) und zum anderen eine Scherschwin-gung der Basisatome (E_g), die zweifach entartet ist. Beide lassen sich mittels La-serpulsen direkt anregen. Die Streckschwingung mit einer Frequenz von $2.92 THz$ (Periode $T = 342 fs$)[51] wird displazive angeregt. Über impulsive stimulierte Ram-anstreuung können hingegen die E_g -Moden getrieben werden, die eine Frequenz von $2.15 THz$ (Periode $T = 398 fs$)[52] haben.

In den vergangenen Jahren haben zahlreiche Experimente an Bismut stattgefunden, die sich mit der Dynamik beschäftigen. So wurden Röntgenbeugungsexperi-mente durchgeführt, die zum Beispiel die Zeitskala des Schmelzprozesses oder die Anregung optischer Gitterschwingungen thematisierten [53, 14].

Ein besonders Augenmerk lag auch auf der Untersuchung der Streckschwingung der Basisatome (optisches A_{1g} Phonon). Diese atomare Bewegung ist entlang der Raumdiagonalen ausgerichtet und kann daher zu einer Aufhebung der Peierl's Ver-schiebung und damit zu einem Phasenübergang in einem Metall führen, wenn die Amplitude dieser Bewegung groß genug wird.

Ein anderer Gesichtspunkt ist der zeitliche Verlauf der Intensitätsänderung des Reflexes. Experimente in der zeitaufgelösten Transmissionselektronenbeugung [6, 16, 53] haben unter anderem das Ergebnis geliefert, dass die Anregung in Abhän-gigkeit von der Schichtdicke zwei Zeitkonstanten aufweist. Eine schnelle im Bereich von $700 fs$ und eine langsame im Bereich von $3 ps$ [9, 38]. Zur Erlangung dieses Ergebnisses wurde, wie bei den polykristallinen Filmen, über alle Reflexe zu einem Netzebenenabstand integriert. Die ermittelte atomare Bewegung wurde in eine Tem-peraturänderung umgewandelt und mit einer zeitabhängigen Elektronen-Phonon-Kopplungskonstante simuliert [54, 55].

5.4 Analyse der thermischen Gitteranregung des Bismut

An 22 nm dicken Bismutfilmen wurden Transmissionsbeugungsexperimente mit dem in Kapitel 3.2 vorgestelltem Aufbau durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit der Fundamentalen des Lasersystems von 800 nm Wellenlänge und s-Polarisation. Die eingetragene Fluenz betrug 2 mJ/cm^2 .

5.4.1 Atomare Bewegung 10 ps nach der Anregung

Um einen Einblick in die Änderungen durch die Laseranregung zu gewinnen werden zunächst im Verzögerungszeitintervall von $10 - 20\text{ ps}$ gemittelte Streuintensitäten mit denen vor der Anregung verglichen. In diesem Intervall der Verzögerungszeit sind die Änderungen der Streuintensitäten maximal.

In Abbildung 5.1 sind die negativen Logarithmen der gemittelten Intensitätsänderung von Reflexen mit gleichem Netzebenenabstand als Funktion des inversen Abstandsquadrats aufgetragen, im Folgenden zum Teil Debye-Waller Auftragung genannt. Wie an den eingetragenen roten Quadraten zusehen ist, gibt die angepasste Gerade die Streuintensitätsänderung gut wieder. Aus der Steigung dieser Anpassung kann die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung ermittelt werden. Dies geschieht mittels Gleichung 4.20 und den notwendigen Parametern aus der Tabelle 2.1. So ergibt sich eine Zunahme der mittleren quadratischen Auslenkung von $(42 \pm 4)\text{ pm}^2$. Diese entspricht einer Temperaturerhöhung von $(40 \pm 4)\text{ K}$.

Der endliche Achsenabschnitt der angepassten Gerade zeigt, dass es eine Abnahme der Intensität des zentralen Maximums vorliegt. Diese Abnahme ist zunächst nicht in der Debye-Waller Interpretation enthalten, wurde allerdings bereits bei anderen zeitaufgelösten Experimenten an Edelmetallfilmen beobachtet [56] und näher analysiert. Ursache für diesen Effekt ist die zunehmende inelastische Streuung mit steigender atomarer Bewegung nach der Laseranregung, die auch einen Einfluss auf

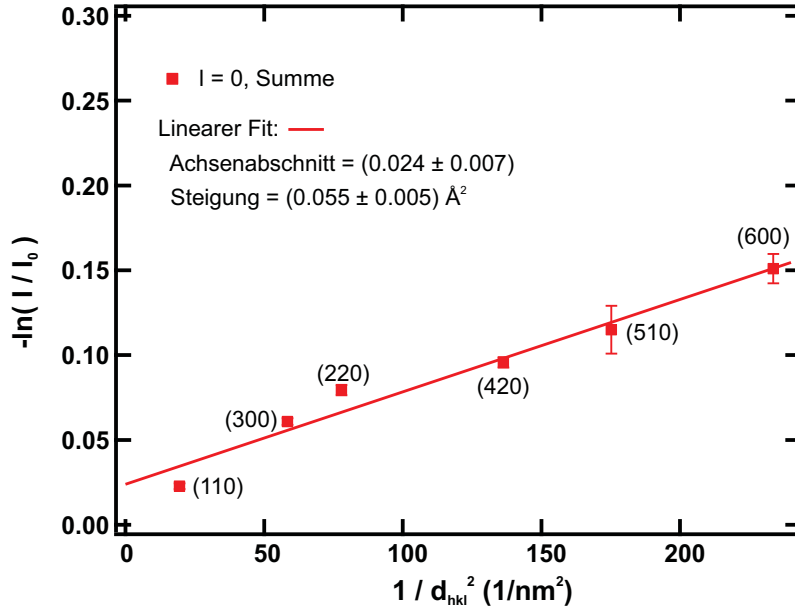


Abbildung 5.1: Auftragung der Streuintensitätsänderung der $l = 0$ Reflexe des Bismut über dem inversen Abstandsquadrat $1/d_{hkl}^2$. Rote Quadrate zeigen die über alle Reflexe zum gleichen Netzebenenabstand und im Verzögerungszeitintervall von 10 – 20 ps gemittelten Werte. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden (durchgezogene Linie) kann eine Bestimmung der mittleren quadratischen Auslenkung der Atome erfolgen.

den transmittierten Anteil der Elektronen hat. Ältere Arbeiten [48, 49, 50] zeigen bereits, dass es einen Zusammenhang zwischen der Proben temperatur und der Intensität der transmittierten Elektronen gibt. Da dieser Effekt zu einer zusätzlichen Streuintensitätsabnahme führt, werden hier nur Zustandsänderungen betrachtet, die aus der relativen Änderungen der unterschiedlichen Reflexe gewonnen werden.

Die zu erwartende Temperaturerhöhung kann aus der absorbierten Energie E_{abs} abgeschätzt werden. Aus Gleichung A.7 im Anhang ergibt sich die absorbierte Fluenz bei einer eingestrahlten Fluenz von 2 mJ/cm^2 , mit $\alpha = 50^\circ$ (zum Lot), s-Polarisation und $L = 20 \text{ nm}$ zu $F_{abs} = 0.24 \text{ mJ/cm}^2$. Über die Wärmekapazität ergibt sich aus dieser absorbierten Energiedichte eine relative zu erwartende Temperaturerhöhung von 100 K.

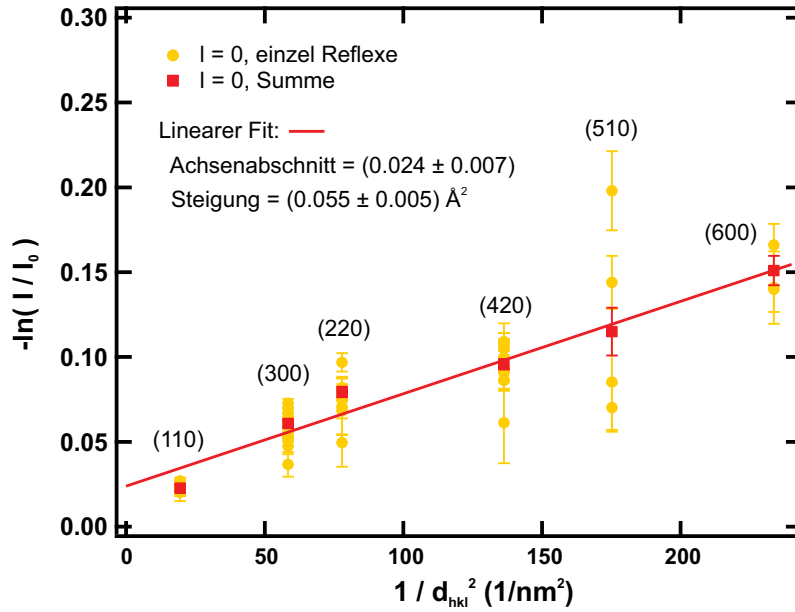


Abbildung 5.2: Auftragung der Streuintensitätsänderung des Bismut der $l=0$ Reflexe im Verzögerungszeitintervall von 10–20 ps. Rote Quadrate zeigen die Mittelwerte der orangen Kreise. Die Auftragung zeigt, dass die individuellen Streuintensitätsänderung zu einem Netzebenenabstand von einander abweichen.

Im Vergleich mit der aus der Änderung der Beugungsintensität bestimmten Temperaturänderung fällt auf, dass sie von einander um einen Faktor zwei abweichen. Dies könnte daran liegen, dass bei der Abschätzung der in der Probe absorbierten Energie Mehrfachreflexion an den Grenzflächen der Dünnschichtprobe nicht berücksichtigt wurden. Außerdem sind die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten des Volumenmaterials verwendet worden.

Wenn alle Reflexe separat über dem inversen Quadrat des Netzebenenabstandes aufgetragen werden, wie in Abbildung 5.2, erkennt man, dass die Streuintensitätsänderungen der einzelnen Reflexe um die an die Mittelwerte angepasste Gerade streuen. Die Mittelung ist gerechtfertigt, da in der Herleitung des Debye-Waller-Effekts von einer isotropen Auslenkung in alle Raumrichtungen ausgegangen wird. Durch die Mittelung über alle Reflexe zu einem Netzebenenabstand wird das angesetzte

räumliche Mittel durchgeführt und somit mögliche richtungsabhängige Komponenten heraus gemittelt. Ob es ein richtungsabhängiges Verhalten der Änderungen gibt, kann durch Auftragen der Streuintensitätsänderungen über die Reflexposition auf dem Ring näher untersucht werden.

Eine solche Auftragung der Intensitätsänderung der (300)-artigen Reflexe über die Winkelposition der Reflexe ist in Abbildung 5.3 sowohl linear als auch in einem Polar-Diagramm dargestellt. Um zu klären, ob ein isotropes Verhalten vorliegt, wurden die Daten mit einem Kreis angepasst. Ein solcher würde eine gleichmäßige Auslenkung der Atome in der beobachteten Ebene beschreiben und den im vorherigen verwendeten Mittelwert widerspiegeln. Wie es sich in der Polardarstellung andeutet, gibt es eventuell Abweichungen von dieser Beschreibung. Eine zweite Anpassung mit einer Ellipse zeigt eine etwas bessere Übereinstimmung mit den Datenpunkten. Die Ellipse beschreibt eine Streuintensitätsänderung, die in zwei unabhängige Richtungen entlang ihrer Halbachsen unterschiedlich stark ist. Die in rot eingetragene Linie spiegelt in etwa die kristalline Rotationsachse der absoluten Streuintensitätsverteilung wieder. In der Polardarstellung deutet sich an, dass diese Achse nicht der Symmetrieachse der anisotropen Verteilung entspricht. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die beschriebene Beobachtung scheinbar nicht aus der relativen Neigung des Filmes entsteht, sondern möglicherweise ein Effekt ist, der auf einer Vorzugsrichtung der atomaren Auslenkung beruht.

Ein richtungsabhängiges Verhalten wurde bereits früher beobachtet [47]. Dieses Phänomen zeigte neben der Richtungsabhängigkeit selbst auch, dass diese von der anregenden Polarisierung abhängig ist. Generell sind die Effekte in den berichteten Experimenten [47] stärker als in dem hier vorgestellten Experiment.

In Summe deutet der elliptische Fit an, dass eventuell ein richtungsabhängiges Verhalten der Auslenkung vorliegt. Der mögliche Unterschied zwischen den Datenpunkten, der eine Polarisationsabhängigkeit aufweisen sollte, ist nicht eindeutig zu erkennen, da dieser, wie in Abbildung 5.2 gerade ein wenig oberhalb der Fehlergren-

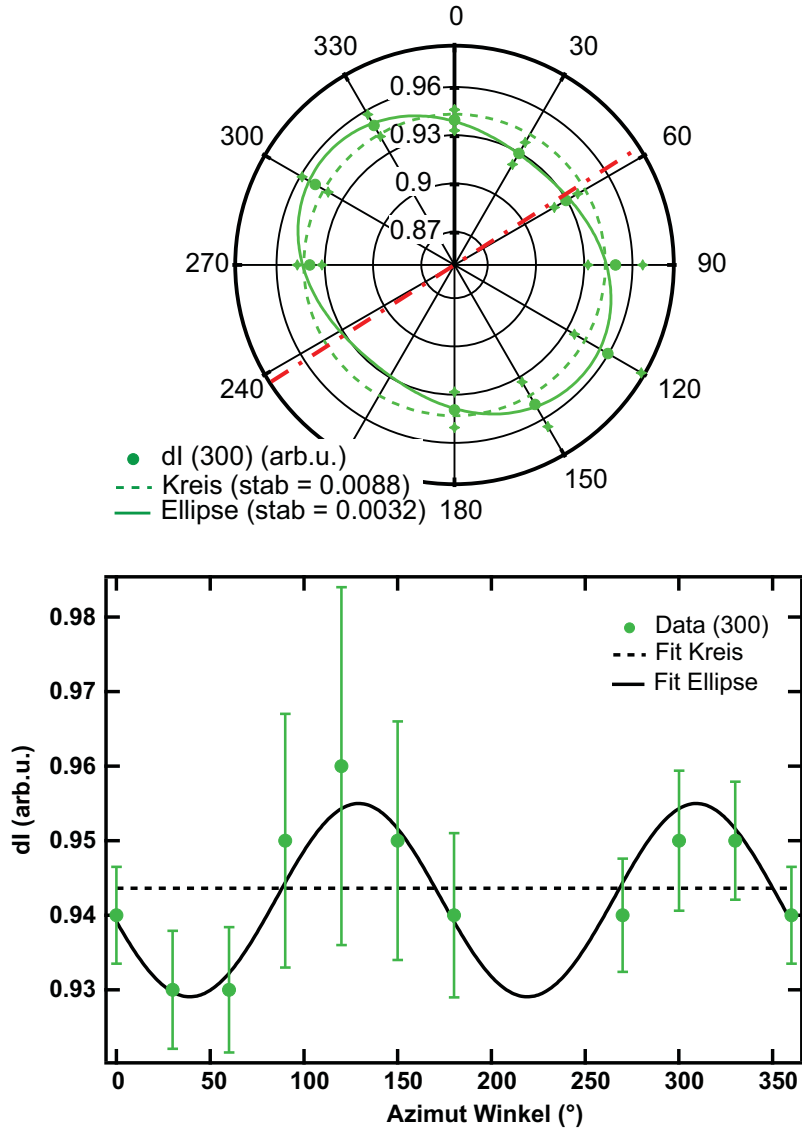


Abbildung 5.3: Darstellung der Intensitätsänderungen der (300)-artigen Reflexe als Funktion ihrer Position auf dem Kreisbogen sowohl in kartesischer als auch in polarer Auftragung. Die Daten wurden zum Vergleich mit einem Kreis und einer Ellipse angepasst. Die rote Linie zeigt die Rotationsachse der absoluten Streuintensitätsverteilung (Achse der Film-ausrichtung). Die Daten wurden über ein Verzögerungszeitintervall 10 – 20 ps nach der Anregung gemittelt. In der Darstellung deutet sich eine mögliche anisotrope Verteilung der Streuintensitätsabnahme an.

zen liegt. Eine weitere Analyse erfordert Messungen mit einer höheren Genauigkeit und zu weiteren Freiheitsgraden. Daher wird sie im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

Bereits im vorangegangenen Kapitel wurde bei der Indizierung der Reflexe festgestellt, dass das beobachtete Beugungsbild auch Reflexe der Ordnung $l = 2$ zeigt. Diese haben eine geringere absolute Streuintensität können aber dennoch, wenn auch mit schlechterer Statistik, in ihrer Dynamik untersucht und ausgewertet werden. In

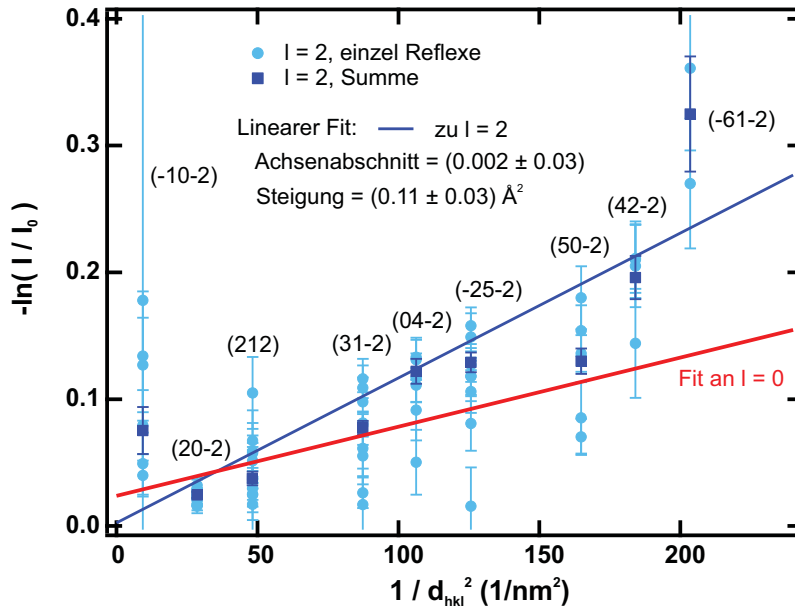


Abbildung 5.4: Aufgetragen ist der negative Logarithmus der Streuintensitätsänderung der $l = 2$ Reflexe (Quadrate entsprechen den Mittel der Kreise zum selben G_{hkl}) als Funktion des Quadrates des inversen Netzebenenabstands (blau). Zum Vergleich ist die Ausgleichsgerade der $l = 0$ Ordnungen eingetragen (rot). Die Daten entstammen einer Messung bei nahezu senkrechter Inzidenz der Elektronen auf die Bismutoberfläche und wurde über ein Verzögerungszeitintervall von 10 ps – 20 ps gemittelt. Es ist zu erkennen, dass sich eine Abweichung der Streuintensitätsänderungen im Vergleich zu der Auswertung der $l = 0$ -Reflexe andeutet.

Abbildung 5.4 sind die negativen Logarithmen der Intensitätsänderungen der $l = 2$

Reflexe als Funktion des quadrierten inversen Netzebenenabstandes aufgetragen. Die Auftragung der einzelnen beobachteten Reflexe zeigt eine Streuung um ihre Mittelwerte, wie in der Betrachtung der $l = 0$ Ordnungen. Allerdings scheint es eine Abweichung zwischen den relativen Änderungen zu geben. Fast alle Reflexe zeigen eine größere Intensitätsänderung als die Änderung in der $l = 0$ Ebene erwarten lassen würde. Eine Ausgleichsgrade der Mittelwerte liefert eine mittlere quadratische Auslenkung von etwa 80 pm^2 und damit eine Temperaturänderung nach der Debye-Näherung von etwa 80 K .

Die Abweichungen können ihren Ursprung in der Selektivität der Abfrage haben. Bei Betrachtung der $l = 0$ Reflexe ist keine Information über den Bewegungszustand entlang der z -Achse enthalten. In der Debye-Interpretation wird davon ausgegangen, dass die thermische statistische Auslenkung in alle Raumrichtungen gleich groß ist, da ein thermalisiertes System betrachtet wird. Die experimentellen Ergebnisse deuten an, dass dieser Ansatz möglicherweise nicht zu den Gegebenheiten auf der betrachteten Zeitskala passt. Es scheint $10 - 20 \text{ ps}$ nach der Anregung noch kein Gleichgewicht in der gesamten Gitterbewegung vorzuliegen. Aufgrund dieser Möglichkeit wird für eine detailliertere Untersuchung der zeitaufgelösten Gitterdynamik die Interpretation in eine richtungsaufgelöste Mittelung überführt werden.

5.4.2 Atomare Auslenkung senkrecht zur Oberfläche

In Kapitel 4.2.1 wird bei der Herleitung des Debye-Waller Effektes von einer Auslenkung \mathbf{o} der Atome ausgegangen, die im Mittel in alle Raumrichtungen gleich ist. Um die sich andeutenden Möglichkeiten zu prüfen, muss die Auswirkung einer Anisotropie der atomaren Auslenkung diskutiert werden. Hier wird zunächst von einer Spaltung der Auslenkung in zwei Komponenten ausgegangen, von denen eine die Auslenkung $\mathbf{o}_{\mathbf{p}}$ innerhalb einer Ebene parallel zur Oberfläche (senkrecht zur c -Achse, und daher konstantes l) beschreibt und eine zweite die Auslenkung senkrecht

zu dieser Ebene \mathbf{o}_s stattfindet.

$$\mathbf{o} = \mathbf{o}_p + \mathbf{o}_s = \mathbf{o}_{xy} + \mathbf{o}_z \quad (5.1)$$

Für die mittleren Quadrate dieser Auslenkung gilt dann der folgende Zusammenhang:

$$\langle o^2 \rangle = \langle o_p^2 \rangle + \langle o_s^2 \rangle = \langle o_x^2 \rangle + \langle o_y^2 \rangle + \langle o_z^2 \rangle. \quad (5.2)$$

Die Interpretation gemäss des Debye-Waller Effekts in Kapitel 4.2.1 geht davon aus, dass in allen Reflexen die Beugungsbedingung optimal erfüllt ist ($\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$, vergleiche Gleichung 2.10). Auch der reziproke Gittervektor kann in Komponenten zerlegt werden, die jeweils parallel zu einer der beiden Auslenkungskomponenten

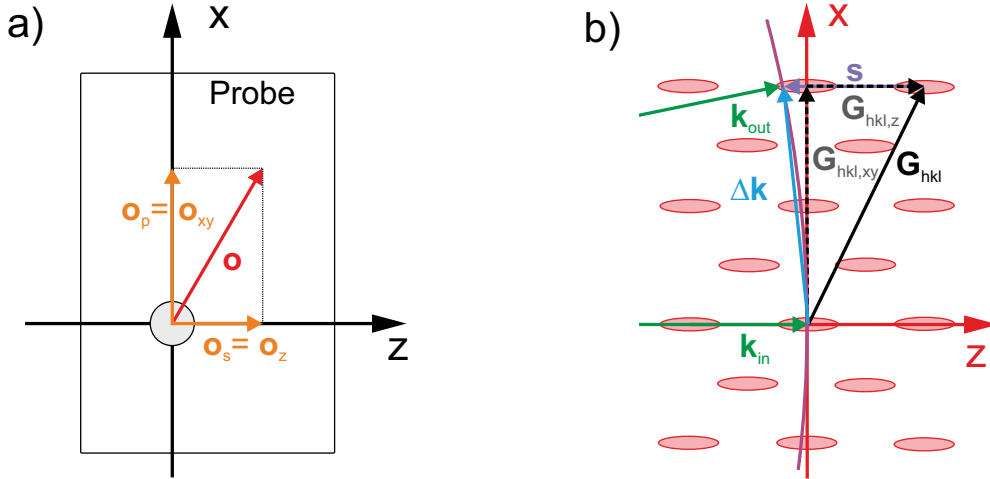


Abbildung 5.5: Teil a) der Abbildung zeigt eine Skizze der Auslenkung \mathbf{o} und ihrer Komponenten (\mathbf{o}_p , \mathbf{o}_s) im Realraum. In Teil b) ist ein Ausschnitt des reziproken Gitters zu sehen mit dem Impulsübertrag $\Delta \mathbf{k}$ durch die Beugung und die im einzelnen betrachteten Größen (\mathbf{s} - Fehlanpassung, \mathbf{G}_{hkl} - reziproker Gittervektor und seine Projektionen $\mathbf{G}_{hkl,xy}$ und $\mathbf{G}_{hkl,z}$). Ebenfalls sind der einfallende \mathbf{k}_{in} und der gebeugte \mathbf{k}_{out} Elektronenimpuls zum Teil durch die grünen Pfeile gezeigt.

sind.

$$\mathbf{G}_{\mathbf{hkl}} = \mathbf{G}_{\mathbf{hkl},xy} + \mathbf{G}_{\mathbf{hkl},z} \quad (5.3)$$

$$\text{mit } \mathbf{G}_{\mathbf{hkl},xy} \parallel \mathbf{o}_p$$

$$\text{und } \mathbf{G}_{\mathbf{hkl},z} \parallel \mathbf{o}_s$$

In den durchgeführten Experimenten entspricht der Streuvektor allerdings nicht einem reziproken Gittervektor, da zwischen der Beugungsbedingung (Ewaldkugel) und dem Gitterpunkt der Anregungsfehler s existiert (siehe Abbildung 5.5b)).

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{k}_{\text{out}} = \mathbf{G}_{\mathbf{hkl}} + \mathbf{s} \quad (5.4)$$

Dieser hat eine Länge entlang der z -Achse der Probe und daher eine Abhängigkeit von der betrachteten Ebene parallel zur Oberfläche (l -Komponente). Zusätzlich ist er aufgrund der Krümmung der Ewaldkugel relativ zu diesen Ebenen im reziproken Gitter von der lateralen Position im Beugungsbild abhängig $s(G_{hkl,xy}, l)$. Seine explizite Abhängigkeit wird in Kapitel 4.1.1 hergeleitet.

Beim Einsetzen dieser Annahmen in die Beugungsintensität (Gleichung 4.15) spaltet sich die Exponential-Funktion, die die Streuintensitätsabnahme beschreibt, in drei Terme, die getrennt von einander räumlich gemittelt werden können, da sie in ihrer Ausrichtung unabhängig voneinander sind. Daraus ergibt sich für die Streuintensität in dieser modifizierten Debye-Waller Interpretation die folgende Gleichung.

$$\begin{aligned} I_{hkl} &= \langle e^{-i \mathbf{R} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} e^{-i (\mathbf{o}_p + \mathbf{o}_s) \cdot (\mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s}(G_{hkl,xy}, l))} \rangle^2 \\ &= I_0 \cdot \langle e^{-i \mathbf{o}_p \cdot \mathbf{G}_{hkl,xy}} \rangle^2 \cdot \langle e^{-i \mathbf{o}_s \cdot \mathbf{G}_{hkl,z}} \rangle^2 \cdot \langle e^{-i \mathbf{o}_s \cdot \mathbf{s}(G_{hkl,xy}, l)} \rangle^2 \quad (5.5) \end{aligned}$$

Die Mittelung über die parallelen Auslenkungskomponenten erfolgt über einen zweidimensionalen Raum, während die der senkrechten Komponenten nur noch über einen eindimensionalen Raum entlang der z -Achse erfolgt. Bei dieser Mittelung findet der Übergang vom Skalarprodukt zu Skalargrößen mit einem relativen Winkel θ zu einander statt $\mathbf{o}_{p/s} \cdot \Delta \mathbf{k} = o_{p/s} \Delta k \cos(\theta)$, über den das räumlich Mittel gebildet wird. In der Betrachtung wollen wir zunächst davon ausgehen, dass keine kohärenten Bewegungen zu der Streuintensitätsänderung beitragen und damit der lineare

Term der Taylor-Entwicklung gleich null ist. Für den quadratischen Term ergeben sich folgenden Exponenten:

$$\langle \mathbf{o}_p \cdot \mathbf{G}_{hkl,xy} \rangle^2 = \frac{1}{2} G_{hkl,xy}^2 \langle o_p^2 \rangle \quad (5.6)$$

$$\langle \mathbf{o}_s \cdot \Delta \mathbf{k} \rangle^2 = \langle o_s^2 \rangle \Delta k^2. \quad (5.7)$$

In Summe hat die Beugungsintensität dann die folgende Form:

$$I_{hkl} = I_0 \cdot e^{-\frac{1}{2} G_{hkl,xy}^2 \langle o_p^2 \rangle} \cdot e^{-G_{hkl,z}^2 \langle o_s^2 \rangle} \cdot e^{-s(G_{hkl,xy}, l)^2 \langle o_s^2 \rangle}. \quad (5.8)$$

Für die Auftragung des negativen Logarithmus der Beugungsintensitätsänderung über dem Abstandsquadrat ergibt sich somit die folgende Gleichung.

$$-\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = \frac{1}{2} \langle o_p^2 \rangle G_{hkl,xy}^2 + \langle o_s^2 \rangle s(G_{hkl,xy}, l)^2 + \langle o_s^2 \rangle G_{hkl,z}^2 \quad (5.9)$$

Um der Bedeutung dieses Zusammenhanges näherzukommen, werden nun Spezialfälle diskutiert und diese miteinander in Verbindung gebracht.

In der Auswertung der Daten im vorangehenden Unterkapitel wurden zunächst Reflexe mit $l = 0$ betrachtet. Das bedeutet, dass $G_{hkl,z} = 0$ ist. Bei der Vernachlässigung der Fehlanpassung $s(G_{hkl,xy}, l) = 0$ ergibt sich die folgende neue Bestimmungsgleichung für die Auslenkung innerhalb der xy -Ebene,

$$-\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = \frac{1}{2} \langle o_p^2 \rangle G_{hkl,xy}^2 + OA \quad (5.10)$$

Hierin ist OA der Achsenabschnitt, der aus der inelastischen Streuung resultiert. Bis auf eine Änderung des Proportionalitätsfaktor entspricht diese Gleichung dem in Kapitel 4.2.1 hergeleiteten Debye-Waller Effekt. Bei einer Auftragung des negativen Logarithmus der Streuintensitätsänderung über $\frac{1}{d_{hkl,xy}^2} = \frac{4\pi^2}{|\mathbf{G}_{hkl,xy}|^2}$ erhält eine lineare Anpassung die folgende Form:

$$\begin{aligned} -\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) &= \text{Steigung} \cdot \frac{1}{d_{hkl,xy}^2} + \text{Achsenabschnitt}(l=0) \\ \Rightarrow \langle o_p^2 \rangle &= \frac{1}{2\pi^2} \cdot \text{Steigung} \\ \text{und } OA &= \text{Achsenabschnitt}(l=0). \end{aligned} \quad (5.11)$$

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden kann die mittlere quadratische Auslenkung innerhalb der betrachteten Ebene $\langle o_p^2 \rangle$ berechnet werden.

Soll nun eine andere ebenfalls zu Oberfläche parallele Ebene betrachtet werden, so ist $l = \text{konstant}$ und damit auch $G_{hkl,z}$. Da weiterhin Reflexe innerhalb einer Ebene mit einander verglichen werden, behält die vorangegangene Diskussion ihre Gültigkeit. Die Bestimmungsgleichung für den negativen Logarithmus der Streuintensitätsänderung wird lediglich um ein konstantes Glied ergänzt.

$$-\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = \frac{1}{2} \langle o_p^2 \rangle + G_{hkl,xy}^2 + OA + \langle o_s^2 \rangle + G_{hkl,z}^2 \quad (5.12)$$

Da sich das Verhältnis der Reflexintensitäten innerhalb der Ebene nicht ändert, bleibt $\langle o_p^2 \rangle$ konstant und die zusätzliche Konstante führt zu einer Verschiebung auf der Ordinate und damit zu einer Vergrößerung des Achsenabschnittes der Ausgleichsgeraden.

$$\begin{aligned} -\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) &= \text{Steigung} \cdot \frac{1}{d_{hkl,xy}^2} + \text{Achsenabschnitt}(l) \\ \Rightarrow \langle o_s^2 \rangle &= \frac{\text{Achsenabschnitt}(l) - \text{Achsenabschnitt}(l=0)}{G_{hkl,z}^2} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Aus der Differenz der beiden Achsenabschnitte kann, dann $\langle o_s^2 \rangle$ berechnet werden, gemäß Gleichung 5.13.

Bisher wurde der Einfluss der Fehlanpassung s nicht mit berücksichtigt. Da in der Darstellung der Streuintensitätsänderungen immer Reflexe innerhalb einer Parallelebene zur Oberfläche verglichen wurden, braucht jeweils nur eine der Abhängigkeiten der Fehlanpassung berücksichtigt werden. Bei Betrachtung der Streuintensitätsänderung zu einem festen l , ist s lediglich eine Funktion von $G_{hkl,xy}$. Bei optimaler Ausrichtung wächst $s(G_{hkl,xy})$ der $l = 0$ Ordnung mit der zweiten Potenz des lateralen Gittervektors an. Aus der Berechnung der optimal ausgerichteten Probe kann dieser Zusammenhang mit der folgenden Gleichung beschrieben werden.

$$s(G_{hkl,xy}) = (0.5671 \pm 0,0002) \text{ pm} \cdot G_{hkl,xy}^2 \quad (5.14)$$

Dies führt dazu, dass nach Gleichung 5.9 der Funktionsverlauf des negativen Logarithmus der Streuintensitätsänderung über dem Abstandsquadrat $1/d_{hkl,xy}^2$ parabel-

förmig sein sollte. Bei Betrachtungen der höheren l -Ordnungen im selben Experiment ist die Abhängigkeit bei Betrachtung des Betrages der l -Komponente gleich. Bei der Beachtung des Vorzeichens, das wegen der Mittlung über den Ring hier nicht getan wird, wird die Fehlanpassung um einen Achsenabschnitt ergänzt. Durch diese Näherung ergibt sich eine Korrektur der Auslenkung in paralleler Richtung, die durch die Auslenkung in senkrechter Richtung und s gegeben ist. Die Korrektur durch diesen Anregungsfehler liegt bei 0.5 pm^2 bei Betrachtung der $l = 2$ Ordnung in Bismut. Da die Auswirkung der Änderung innerhalb der Fehlergrenzen der ermittelten mittleren quadratischen Auslenkungen liegt, kann auf ein Anwendenden dieser Korrektur bei der Auswertung der Experimente mit senkrechter Elektroneninzidenz verzichtet werden.

Bei anderen Ausrichtungen der Probe relativ zum Elektronenstrahl sollte stets geprüft werden, ob eine Anwendung des Korrekturfaktors zu $s(G_{hkl,xy})$ notwendig ist. Dies kann geschehen, indem zu der speziellen Ausrichtung die Fehlanpassungen an die Beugungsbedingung berechnet und als Funktion von $G_{hkl,xy}$ aufgetragen werden.

Zum Beispiel ergibt die Berechnung der Fehlanpassung an die Beugungsbedingung bei einer Ausrichtung, die $l = 2$ und $l = 0$ Reflexe in vergleichbarer Intensität darstellt, dass $s(G_{hkl,xy})$ für die unterschiedlichen Gitterpunkte zum selben Netzebenenstand streut. Daher kann die Fehlanpassung als konstant über alle Ordnungen angesehen werden und wird durch den Mittelwert der berechneten Werte bestimmt.

$$s(G_{hkl,xy}) = (0.15) \text{ \AA} \cdot G_{hkl,xy}^2 \quad (5.15)$$

Dieser konstante Beitrag kann als ein zusätzlicher Achsenabschnitt gewertet werden, der bei der Auswertung der Auslenkungen keinen Einfluss hat. Grund hierfür ist, dass sich der Beitrag zwischen den unterschiedlichen Ebenen nicht ändert und die relative Steigung der Ausgleichsgraden nicht beeinflusst. Daher kann hier ebenfalls der Beitrag vernachlässigt werden.

Bei der Betrachtung von Beugungsexperimenten an polykristallinen Proben ist ein Beitrag durch die Fehlanpassung nicht weiter zu berücksichtigen, da die Beu-

gungsfigur durch eine Vielzahl von unterschiedlich ausgerichteten Kristalliten erzeugt wird. Durch die unterschiedlichen Ausrichtungen zum Elektronenstrahl existieren zahlreiche Fehlanpassungen, die dann eher als konstantes Mittel zu betrachten sind, wobei dominant die optimalen Ausrichtungen und damit kleinen Abweichungen zu der Intensität der Beugungsringe beitragen.

Für die Ermittlung der mittleren quadratischen Auslenkungen sind nachdem beschriebenen Konzept wenigstens drei Reflexe nötig. In der Auswertung werden aber alle Reflexe mit ausreichender Güte verwendet, um statische Fehler zu minimieren.

In der Abbildung 4.5 ist zu erkennen, dass die Intensität der Reflex mit $l \neq 0$ bei optimal ausgerichteter Probe (senkrechte Elektronenpulsinzidenz) sehr klein ist. Daher ist der relative Fehler sehr groß. Um die Genauigkeit der Bestimmung der Anregung in z -Richtung zu verbessern, ist es möglich zeitaufgelöste Experimente an einer so gedrehten Probe durchzuführen, dass sich die Intensitäten der Reflexe zu den unterschiedlichen l -Ebenen kaum unterscheiden.

Bei einer Drehung der Probe relativ zur Bewegungsrichtung der Elektronenpulse um einen Winkel $\beta = 15^\circ$ (Vergleiche Abbildung 4.2) erreicht man eine Intensitätsverteilung im Beugungsbild bei der die $l = 2$ Reflexe eine vergleichbare Helligkeit und Güte haben, wie die $l = 0$ Reflexe. Aus diesen Beugungsbildern, die in einem Experiment mit 2 mJ/cm^2 s-polarisierten Anregungspulsen gewonnen wurden, kann eine Auftragung der negativen Logarithmen der Streuintensitätsänderungen über $1/d_{hkl,xy}^2$ für beide Ordnungen die Bestimmung der mittleren quadratischen Auslenkungen parallel und senkrecht zur Oberfläche gewonnen werden. Auch hier wird die Streuintensität im Verzögerungszeitintervall von $10 - 20\text{ ps}$ nach mit der vor der Anregung verglichen. In der Auswertung dieses Experiments kann auf die Berücksichtigung der Fehlanpassung verzichtet werden, da die Rechnung, die eine Konstante lieferte, der hier benutzten Beugungsbedingung entspricht.

In Abbildung 5.6 sind die negativen Logarithmen der Streuintensitätsänderungen

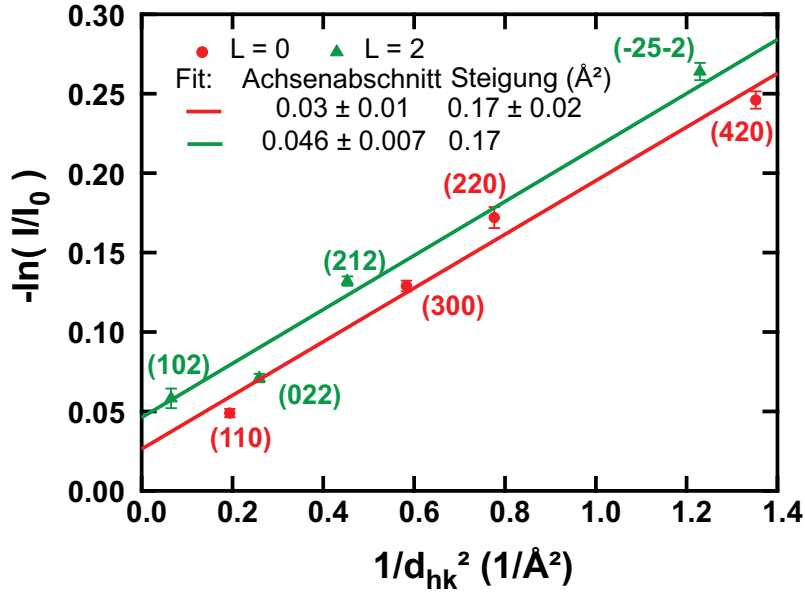


Abbildung 5.6: Dargestellt ist der negative Logarithmus der Streuintensitätsänderungen der zum selben Netzebenenabstand gemittelten Reflexe als Funktion von $1/d_{hkl,xy}^2$ ($l = 0$: rot, und $l = 2$ grün). Das Experiment wurde an Bismut bei 2 mJ/cm^2 eingestrahelter Fluenz und einem Rotationswinkel der Probe von $\beta = 15^\circ$ durchgeführt. Es wird die Streuintensität im Verzögerungszeitintervall von $10 - 20 \text{ ps}$ im Vergleich zur ungestörten betrachtet. Die durchgezogenen Linien sind Ausgleichsgeraden an die Datenpunkte gleicher Farbe, die unter Verwendung des beschriebenen Konzepts zur Bestimmung von $\langle o_p^2 \rangle$ und $\langle o_s^2 \rangle$ gewonnen wurden.

über $1/d_{hkl,xy}^2$ zu Ordnungen mit $l = 0$ und $l = 2$ gezeigt. Die Steigung der ausgewerteten Beugungsmaxima zu $l = 0$ entspricht einer mittleren quadratischen Auslenkung unter den oben genannten Bedingungen von $\langle o_p^2 \rangle = (86 \pm 10) \text{ pm}^2$. Auch wenn die Messung bei vergleichbarer Anregungsintensität erfolgte, ist ein Unterschied zu den zuvor vorgestellten Ergebnissen bei senkrechtem Einfall zu erwarten. Ursache hierfür ist der veränderte Einfallswinkel der anregenden Pulse auf die Probe, der durch die neue Ausrichtung verkleinert wurde und somit zu einer Erhöhung der absorbierten Leistung führt ($F_{abs} = 0.36 \text{ mJ/cm}^2$, zu erwartendes $\Delta T = 150 \text{ K}$).

Aus der angenommenen Unabhängigkeit der zwei Richtungen der Auslenkungen

folgt, dass beim Auftragen des negativen Logarithmus der Streuintensitätsänderung der $l = 2$ -Ordnung über $1/d_{hkl,xy}^2$ sich eine Gerade mit gleicher Steigung aber einem größerem Ordinatenabschnitt ergeben sollte. In Abbildung 5.6 ist dies in grün aufgetragen. Für die lineare Anpassung wurde die Steigung der Ausgleichsgeraden der $l = 0$ -Reflexe gewählt. Der ermittelte Achsenabschnitt ist 0.046 ± 0.007 und mit Gleichung 5.13 folgt $\langle o_s^2 \rangle = (140 \pm 30) \text{ pm}^2$.

Die vorgestellten experimentellen Daten an Bismut lassen vermuten, dass die Anregung des Gitters durch den Laserpuls räumlich nicht gleichmäßig abläuft. Die Auswertung hat ergeben, dass die mittlere quadratische Auslenkung innerhalb der $l = 0$ -Ebene etwa $\langle o_p^2 \rangle = 86 \text{ pm}^2$ beträgt, während die senkrecht zu dieser zu etwa $\langle o_s^2 \rangle = 140 \text{ pm}^2$ bestimmt wurde. Demnach wäre die Auslenkung senkrecht zur Oberfläche (entlang der c-Achse) um etwa 60 % größer als die innerhalb der Filmebene. Eine isotrope Auslenkung würde vorhanden sein, wenn $\langle o_s^2 \rangle$ in etwa der Hälfte von $\langle o_p^2 \rangle$ entspräche.

Die hier ermittelten mittleren quadratischen Auslenkungen können sowohl zu optischen als auch zu akustischen Moden gehören. Der angedeutete Unterschied zwischen den mittleren quadratischen Auslenkungen könnte daher durch optische Phononen, von denen die A_{1g} -Mode gegenüber den E_g -Moden bevorzugt populierte wird [57, 58], hervorgerufen werden. Da bei Anwendung der Debyeschen-Näherung 4.2.1 zur Temperaturermittlung eine Einschränkung auf die akustischen Moden erfolgt, wird hier von einer Abschätzung der Temperaturänderung durch die Laseranregung abgesehen.

Zusammengefasst zeigt die Analyse, dass die Beugungsbilder Information über eine Anisotropie der atomaren Bewegung liefern können, die sich zum Beispiel in unterschiedlichen Werten der mittleren quadratischen Auslenkung parallel und senkrecht zur Oberfläche manifestiert. Allerdings reichte die Messgenauigkeit der vorgestellten Experimente nicht aus, um einen solchen Unterschied mit Sicherheit nachzuweisen.

5.4.3 Zeitverhalten der Anregung

Bis jetzt stand die Größe der Änderung der Beugungsintensität im Mittelpunkt und dass sie sich mit der Verzögerungszeit der beiden Pulse zueinander verändert im Hintergrund. Die durchgeführten Experimente erlauben aber eine Auswertung der Anstiegszeit der atomaren Bewegung nach optischer Anregung und dies soll nun geschehen. Abbildung 5.7 zeigt die normierten und summierten Beugungsintensitäten der

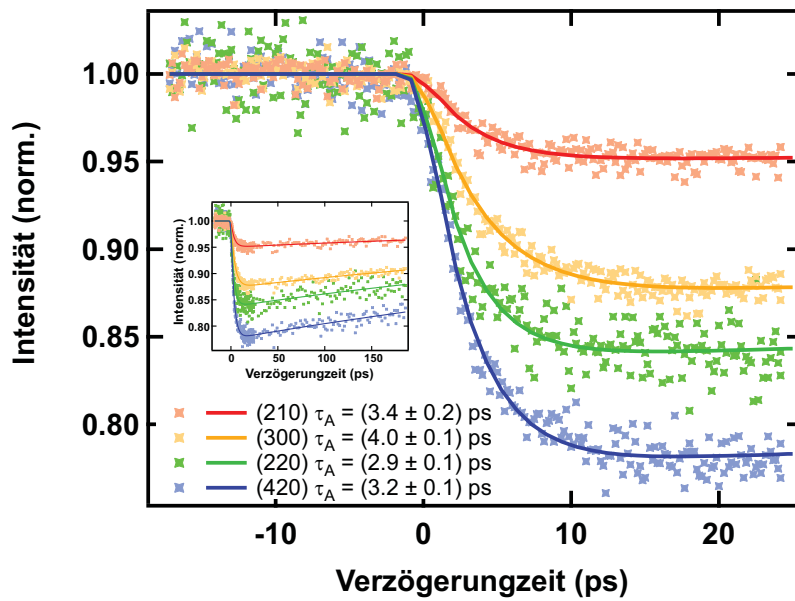


Abbildung 5.7: Auftragung der normierten summierten Beugungsintensität der (110) (rot), (300) (orange), (220) (grün) und (420)-artigen Reflexe (blau) über der Verzögerungszeit (Experiment mit der um 15° gedrehten Probe). Alle Reflexe verlieren mit der Anregung Intensität und erreichen einen Quasi-Gleichgewichtszustand nach etwa 10 ps. Im Inset, der die gleichen Daten für ein längeres Verzögerungszeitintervall zeigt, ist zu erkennen dass nach diesem alle Streuintensitäten wieder ansteigen. Die Streuintensitätsabnahmen wurden mit Gleichung A.12, wobei $\tau_{\text{Gauß}} = 800$ fs und $\Delta I_{\text{Anstieg}} = \Delta I$ gesetzt wurde, angepasst. Die Zeitkonstanten (τ_A) der beginnenden atomaren Bewegung liegen zwischen 2 ps und 4 ps.

(110) (rot), (300) (orange), (220) (grün) und (420)-artigen Reflexe (blau) als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anregung und Abfrage des TED-Experimentes an der um 15° gedrehten Probe. Es ist deutlich zu sehen, dass die Beugungsintensi-

tät aller aufgetragenen Ordnungen mit der Anregung abnimmt und nach etwa 10 ps einen quasi-Gleichgewichtszustand erreicht. Die gesamte Streuintensitätsverminderung wächst mit der Ordnung an und beträgt etwa 5% für die (110) und etwa 20% für die (420) Ordnung. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die gleichfarbigen Daten mit einer Funktion gemäß Gleichung A.12, die im Anhang (Kapitel A.2) hergeleitet wird. Für die durchgezogenen Linien wurde $\tau_{\text{Gauß}} = 800\text{ fs}$ und $\Delta I_{\text{Anstieg}} = \Delta I$ gesetzt. Die Anpassungen ergeben eine Zeitkonstante für die Intensitätsänderung der Reflexe im Bereich von $(2 - 4)\text{ ps}$. Nach etwa 20 ps nimmt die Intensität der Reflexe wieder zu (siehe den Inset in Abbildung 5.7). Die zugehörige Zeitkonstante τ_{Anstieg} beträgt etwa $600 - 800\text{ ps}$. Anpassungen an Ordnungen mit $l = 2$ ergeben Zeitkonstanten für die Streuintensitätsabnahme und Zunahme in denselben Intervallen.

Aus der Analyse des vorangehenden Abschnittes lernen wir, dass die atomare Auslenkungen aus dem Beugungsbilder ermittelt werden können. Um ein detaillierteres Bild der zeitlichen Entwicklung der atomaren Anregung zu gewinnen, werden nun aus den Beugungsbildern zu verschiedenen Zeitpunkten jeweils die Steigungen und daraus die mittlere quadratische Auslenkung, wie oben beschrieben, ermittelt. Hierzu wird zunächst die Steigung des negativen Logarithmus der Streuintensitätsänderung der $l = 0$ Ordnungen als Funktion der Verzögerungszeit auftragen (Abbildung 5.8a)). Es ist zu erkennen, dass diese mit Einsetzen der Laseranregung ansteigt und nach etwa 10 ps ein Maximum erreicht. Der Inset in Abbildung 5.8a) zeigt, dass die Steigung nach etwa 20 ps wieder abnimmt. In der Tendenz entspricht dieses Verhalten dem das für die einzelnen Reflexe beobachtet wird. Die Abnahme der Steigung ist durch den Wiederanstieg der Beugungsintensität durch Abkühlung der Probe bedingt. Eine Anpassung des zeitlichen Verhaltens mit der Funktion A.12 ist in der durchgezogenen Linie dargestellt. Hier beträgt die maximale Steigung $(0.176 \pm 0.002)\text{ Å}^2$. Da die Steigung die mittlere quadratische Auslenkung $\langle o_p^2 \rangle$ repräsentiert, kann aus dem Maximum das $\langle o_p^2 \rangle = (89 \pm 1)\text{ pm}^2$ berechnet werden.

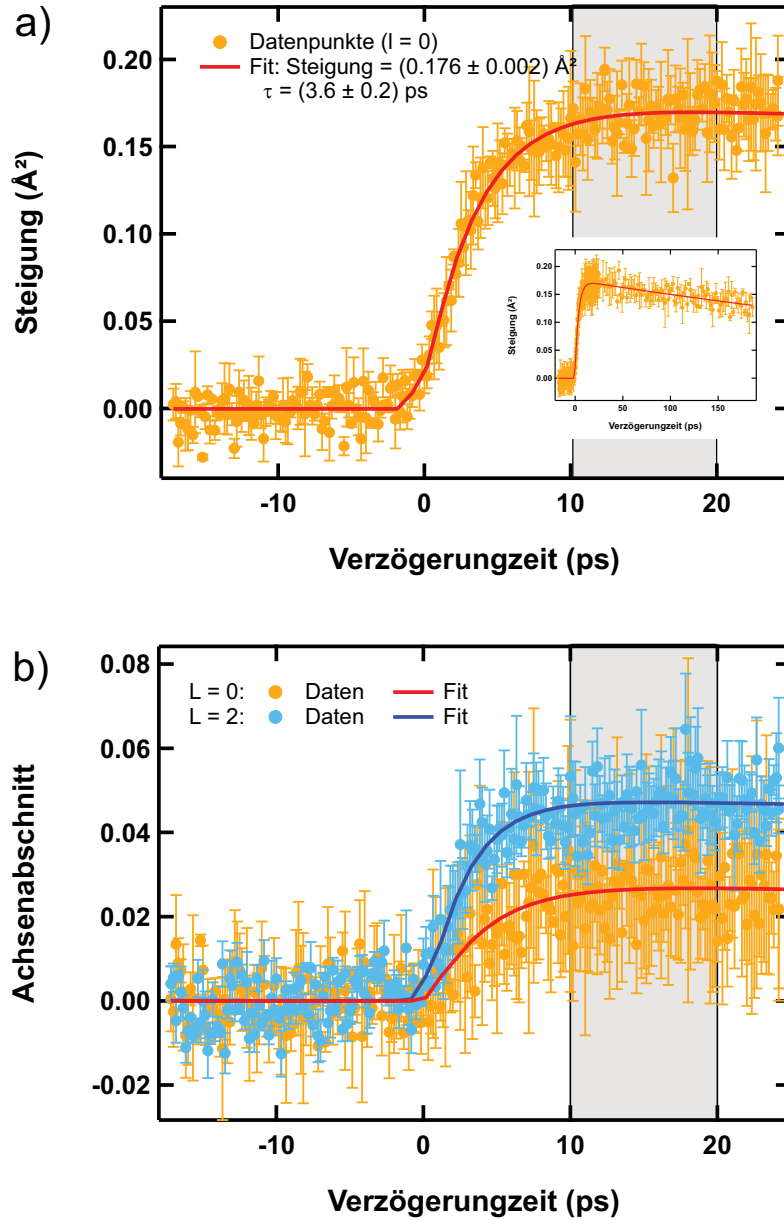


Abbildung 5.8: Auftragung der Steigung und der Achsenabschnitt (a) und b), respektive aus der Debye-Auftragung als Funktion der Verzögerungszeit. Der grau hinterlegte Bereiche zeigen das Zeitfenster der zuvor durchgeführten Auswertung. Der Inset in a) zeigt die Abnahme der Steigung bei langen Verzögerungszeiten. Anpassungen an alle Daten (Funktion siehe A.2, durchgezogene Linien) ergeben Zeitkonstanten der Anregung zwischen 3 ps und 4 ps.

Die Anstiegszeit beträgt $(3.6 \pm 0.2) ps$. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den zuvor ermittelten.

Die Anpassung an die Daten über der Verzögerungszeit wurde verwendet, um die Auswertung der $l = 2$ Ordnungen durchzuführen, die zu jedem Zeitpunkt dieselbe Steigung aufweisen sollen. Anschließend können die Achsenabschnitte für die $l = 0$ und die $l = 2$ Reflexe als Funktion der Verzögerungszeit auftragen (Abbildung 5.8b)) werden. Auch diese zeigen einen Anstieg mit der Anregung bei $t = 0$ und einen langsamen Abfall nach einem Maximum zwischen $10 - 20 ps$. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die Daten mit der Funktion, die auch für die Steigung verwendet wurde. Die Zeitkonstanten für den Anstieg des Achsenabschnittes beträgt etwa $4 ps$ für die $l = 0$ und etwa $3 ps$ für die $l = 2$ Ordnungen. Da alle betrachteten zeitabhängigen Größen auf der Anregung der Bewegung im Kristall beruhen, wird das beobachtete Übereinstimmen der jeweiligen Zeitkonstanten erwartet.

Aus der Differenz dieser beiden Achsenabschnitte könnte man nach 5.13 die mittlere quadratische Auslenkung $\langle o_s^2 \rangle$ erhalten. Die Differenz der Anpassungen im Verzögerungszeitintervall von $10 - 20 ps$ stimmt mit dem aus der vorherigen Ermittlung überein. Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 5.8b) ist zusehen, dass der angedeutete Trend des Unterschiedes der beiden Größen bereits im Überlappbereich der zeitaufgelösten Daten liegt.

Die vollzogenen Schritte der Auswertung der Anregung der Gitterbewegung im Rahmen des Modells zu einer mittleren quadratischen Auslenkung haben angedeutet, dass die mittlere quadratische Auslenkung entlang der z -Achse des Bismutfilmes ($\approx 140 pm^2$) größer zu sein scheint als entlang der Filmoberfläche ($\approx 89 pm^2$). Dies würde bedeuten, dass zwei Drittel der gesamten absorbierten Energie ($E \propto \langle o^2 \rangle \approx 269 pm^2$) in die Bewegung entlang der Oberflächennormalen eingekoppelt würden. Die Energie E entspricht in etwa der Abschätzung der absorbierten Pumpleistung.

Der Film sollte im Laufe der Zeit ein thermodynamisches Gleichgewicht erreichen, in dem davon ausgegangen werden kann, dass die Auslenkung im Mittel in alle Richtungen gleich ist. Aus dem Verhalten der Achsenabschnitte zu einander könnte

möglicherweise gesehen werden, dass aufgrund ihres tendenziell parallelen Verlaufes bis hin zu 150 ps anscheinend kein Gleichgewicht auftritt. Um diese Frage zu klären wird eine bessere Messgenauigkeit benötigt, da die Streuungen der zeitaufgelösten Achsenabschnitte zu groß ist.

5.5 Vergleich zur Oberflächenanregung

Gitterschwingungen spielen eine wichtige Rolle in vielen Gebieten der Festkörperphysik. Ganz entsprechend verhält es sich mit Schwingungsanregungen der Oberfläche für die Oberflächenphysik. Diese sind zum Beispiel bei der Katalyse von großer Bedeutung, da chemische Reaktionen an der Oberfläche durch Schwingungsanregungen beeinflusst werden können. Die Anregung von Oberflächenschwingungen kann durch einen Energietransfer aus dem Volumen geschehen. So wurde z. B. beobachtet, dass in Experimenten mit CO Adsorbaten Volumen-Phononen bei chemischen Reaktionen an der Oberfläche eine wichtige Rolle als Energiesenke und -quelle spielen [59, 60]. Es ist daher interessant, die Laseranregung von Gitterschwingungen und Oberflächen-Schwingungen miteinander zu vergleichen.

Die Reflexionselektronenbeugung mit streifendem Einfall schneller Elektronen (RHEED) ist wegen der geringen Eindringtiefe der Elektronen in die Probe Oberflächen sensitiv und kann daher zur Untersuchung von Schwingungsanregungen der Oberfläche eingesetzt werden. In Kapitel 3.3 wurde der experimentelle Aufbau für ein RHEED-Experiment dargestellt. Durch die Verwendung schräggestellter Pulsfronten wurde der „velocity mismatch effect“ teilkompensiert, und es konnte eine Zeitauflösung von wenigen Pikosekunden erreicht werden. Diese Zeitauflösung ist notwendig, um den Energietransfer bei der Anregung der Oberflächen-Schwingungen zu beobachten.

RHEED-Experimente wurden an einem 8 nm dicken Bismutfilm, der insitu auf einem Si(110)-Substrat gewachsen wurde, mit einer Beschleunigungsspannung von

26 keV und einer Probentemperatur von 90 K durchgeführt. Zur Anregung wurde eine Fluenz von etwa 2 mJ/cm^2 der Fundamentalen (800 nm) des Ti:Sa-Lasers genutzt. Ganz ähnlich wie bei den TED-Experimenten führt die Laseranregung zu einer Abnahme der Streuintensität, die als Debye-Waller-Effekt interpretiert wird. Eine erste Probemessung wurde an einer Bleischicht auf einem Silizium Substrat durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.9 in blau dargestellt. Die beobachtete Zeitkonstante des Abfalls beträgt etwa 3 ps. Damit ist sichergestellt, dass die Zeitauflösung in diesem experimentellen Aufbau besser als 3 ps ist. Die Eindringtiefen der Elektronen mit 26 keV in die Bismutschicht beträgt bei dem gewählten Einfallswinkel von 3° etwa 4 Å (entspricht etwa einer Bilage).

Die normierte Intensität des (00)-Reflexes des Bismut ist in Abbildung 5.9 als Funktion der Verzögerungszeit in rot gezeigt. Die totale Streuintensitätsänderung beträgt 58% und ist damit wesentlich größer als die beobachteten Streuintensitätsänderungen im Falle der Transmissionselektronenbeugung. Mittels Vergleich zu einem Kalibrationsexperiment [61] kann die Temperaturänderung auf etwa 70 K abgeschätzt werden. Bei der Ermittlung der Zeitkonstanten für den Anstieg der mittleren quadratischen Auslenkung muss berücksichtigt werden, dass wegen der großen Änderung des Beugungssignals die Exponentialfunktion nicht mehr durch eine Linearfunktion genähert werden kann. Eine genaue Analyse des Zeitverhaltens [62] ergibt eine Zeitkonstante von 12 ps für den Verlauf des Anstiegs der mittleren quadratischen Auslenkung der Oberflächenatome.

Für den ausgewählten Reflex (00) und unter streifendem Einfall ist der Impulsübertrag (Streuvektor) praktisch senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Folglich beobachtet man in dem RHEED-Experiment das mittlere Quadrat der senkrechten Komponente der Auslenkung der Oberflächenatome.

Für einen gezielten Vergleich ist Abbildung 5.10 die normierte gemittelte Intensitätsänderung der (300)–Reflexe eines TED-Experimentes bei senkrechtem Einfall der Elektronen auf die Probe dargestellt. Die Anregung erfolgte mit einer Fluenz

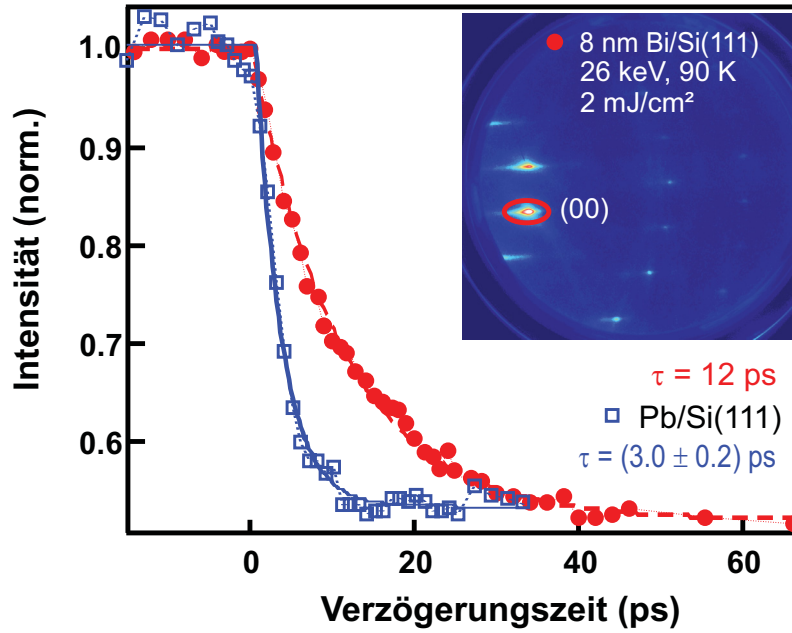


Abbildung 5.9: Auftragung der normierten Beugungsintensität des (00)-Maximums einer Blei-(blau) und einer Bismutoberfläche (rot) als Funktion der Verzögerungszeit für ein RHEED-Experiment mit einer Beschleunigungsspannung von 26 kV. Die Zeitkonstante des Anstiegs der mittleren quadratischen Auslenkung des Bismut beträgt 12 ps. In der oberen rechten Ecke ist ein Beugungsbild des Bismut gezeigt, in dem der ausgewertete (00)–Reflex markiert ist.[46]

von etwa 2 mJ/cm^2 der Fundamentaln des Lasers (800 nm). Wie zuvor gesehen nimmt die Streuintensität mit der Anregung ab und erreicht nach etwa 10 ps einen konstanten Wert. Die Streuintensitätsabnahme beträgt etwa 6%. Die Anpassung mit einer Funktion nach Gleichung A.10 liefert bei festgehaltenem $\tau_{\text{Gauß}} = 800 \text{ fs}$ eine Zeitkonstante für die Abnahme der Streuintensität von etwa 3 ps .

Beim Vergleich der Ergebnisse der RHEED- und TED-Experimente fällt folgendes auf: Es unterscheiden sich zum einen die Streuintensitätsänderungen und zum anderen die Zeitkonstanten derselben.

Die Streuintensitätsänderung des (300)-Reflexes in der TED bei senkrechter Elek-

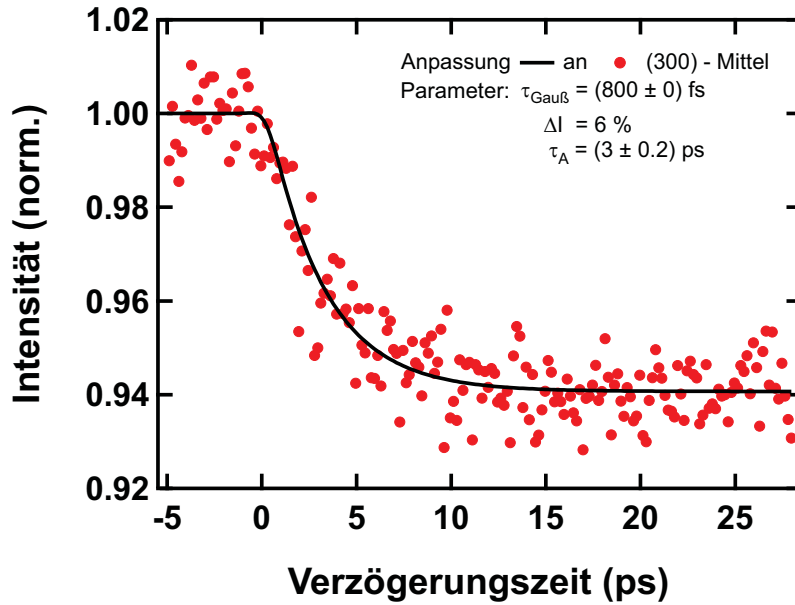


Abbildung 5.10: Dargestellt ist die gemittelte normierte Intensität der (300)–Reflexe in TED bei senkrechtem Einfall der Elektronen (rote Kreise). Diese wurden mit der Funktion A.10 angepasst (schwarze Linie). Die Streuintensität nimmt nach der Anregung um etwa 6% ab mit einer Zeitkonstante von 3 ps.

troneninzidenz auf die Probe, beträgt etwa 6%. Dies ist kleiner als die beobachtete Abnahme der Streuintensität des (00) von 58% im RHEED-Experiment. Eine Ursache des absoluten Unterschiedes in der Streuintensitätsabnahme liegt in der Größe der übertragenden Impulse. Dieser ist im RHEED-Experiment mit $9.31/\text{\AA}$ für den (00) größer als im Transmissionselektronenbeugungsexperiment für die (300)-Reflexe mit $4.81/\text{\AA}$. Eine Abschätzung der zu erwartenden Streuintensitätsänderung nach dem Debye-Waller-Effekt, wie er in Kapitel 5 eingeführt wurde, für den Impulsübertrag im RHEED-Experiment bei einer ungefähren Temperaturänderung von 70 K , was in etwa den experimentellen Begebenheiten entspricht, ergibt, dass sie etwa 20% betragen sollte. Dies ist wesentlich kleiner als die Beobachtung und legt die Vermutung nahe, dass die Streuintensitätsänderung im RHEED-Experiment hauptsächlich von Oberflächenschwingungen hervorgerufen wird, da diese in der Abschätzung keine Berücksichtigung finden. Die Auslenkung der Oberflächenatome bei einer Oberflä-

chenschwingung müsste somit größer sein als die Auslenkungen die im Volumen hervorgerufen werden.

Der Unterschied zwischen den Zeitkonstanten kann in etwa mit einem Faktor 4 beschrieben werden, da wie zuvor ermittelt die Zeitkonstante für die Anregung der Volumenmoden etwa 3 ps beträgt. Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung ist der Energietransport zwischen Volumen und Oberfläche. Zunächst koppeln die angeregten Elektronen an die Volumenmoden des Gitters. Dies geschieht via Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf einer Zeitskala von $2\text{--}4\text{ ps}$. Während dieser Zeit erfährt die Oberfläche nahezu keine Änderung. Erst danach findet eine Anregung der beobachteten Oberflächenbewegung mittels eines Energietransfers des Volumens an die Oberfläche statt. Die Umverteilung der Energie auf die Oberflächenmoden geschieht auf einer Zeitskala von 12 ps und damit recht langsam verglichen mit der Anregung des Volumens. Möglicher Weise kann eine Ursache im Überlapp der phononischen Bandstrukturen der Volumenmoden und Oberflächenmoden gefunden werden [54, 63].

Kapitel 6

Akustik in der Beugung

Wie bereits in den einleitenden Kapiteln dieser Arbeit beschrieben, gibt es unterscheidbare Phänomene in der Dynamik der atomaren Bewegung nach Laseranregung. Außer der ungeordneten thermischen Bewegungen, die in Kapitel 5 ausführlich behandelt wurde, können auch kohärente Bewegungen des Gitters angeregt werden. Solche Bewegungen wurden unter anderem bereits mit optischen Methoden beobachtet [15, 51]. Eine kohärente Gitterbewegung kann in einer periodischen Dichtewelle resultieren. Durch die Frequenzanalyse ist es möglich die Elastizität des untersuchten Materials zu bestimmen [64, 65]. Die Elastizität selbst ist eine wichtige Eigenschaft jedes Materials. Im Vergleich zu den optischen Methoden liefert die Beobachtung mittels zeitaufgelöster Elektronen- oder Röntgen-Beugung, die ebenfalls die Möglichkeit bieten Dichtewellen zu beobachten [12, 66, 67], direkte Informationen über die Gitterschwingungen. Neben der Frequenz kann aus den Beugungsexperimenten zusätzlich die Schwingungsamplitude und deren Dämpfung ermittelt werden. Im Falle der Elektronenbeugung ist die Auswirkung der kohärenten Schwingungen auf das Beugungssignal kompliziert, weil, wie im den letzten Kapiteln diskutiert wurde, die Bragg-Bedingung selten erfüllt wird. In der Literatur wurde bisher keine ausführliche Analyse solcher Beugungsexperimente berichtet.

Prinzipiell können zwei Arten atomarer Bewegung unterschieden werden, die entweder zu den akustischen oder den optischen Phononenmoden gehören. Erstere sind

eine kollektive Bewegung der gesamten Einheitszelle, während letztere eine Schwingung der Basisatome gegeneinander beschreiben. Aus diesem Grund hat ein Kristall nur dann optische Phononenmoden, wenn seine Basis der primitiven Einheitszelle aus mehr als einem Atom besteht. Dies ist heutzutage bei den meisten Materialien der aktuellen Forschung wie TaS_2 [68, 69], BSCCO [70, 71] und ebenso für Bismut in seiner Elementarform der Fall. Zahlreiche Experimente der Röntgenbeugung haben sich intensiv der Streckschwingung der atomaren Basis des Bismut gewidmet [14, 72]. Generell können optische Moden direkt über sowohl nichtlineare Prozesse, wie die Ramanstreuung, als auch über displazive Prozesse angeregt werden.

Auch bei Betrachtung akustischer Phononen, die jede kristalline Struktur aufweist, gibt es Prozesse, um gezielt gerichtete Bewegungen anzuregen.

6.1 Anregung akustischer Wellen

Die Energie der Laserpulse wird in sehr kurzer Zeit (Größenordnung der Pulsdauer (100 fs)) im Probenmaterial deponiert. Eine Reaktion des Gitters auf diese Anregung erfolgt nicht instantan, da die Atome eine endliche Trägheit besitzen. Auf diese Weise kann ein Druck in der Probe entstehen, der in einer Auslenkung der Atome resultiert, die sich in Form von Kompressions- und Expansionswellen durch das Gitter ausbreitet. Startpunkt solcher Dichtewellen sind die Oberflächen des Kristalls. Dies folgt aus den akustischen Randbedingungen, welche Kräftefreiheit an der Oberfläche verlangen. Die Wellenfronten breiten sich von den Oberflächen in die Tiefe der Probe mit der entsprechenden Schallgeschwindigkeit für die kristalline Bewegungsrichtung aus. Die Schallgeschwindigkeit selbst wird durch die Elastizitätsmoduli und die Dichte bestimmt. Eine derartige Dichtewelle, die sich im Volumen der Probe ausbreitet, kann in zeitaufgelösten Beugungsexperimenten sichtbar werden.

In zahlreichen zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperimenten sind solche Dichtewellen bereits beobachtet und studiert worden [66, 12, 67]. In diesen Experimenten wurde die Verschiebung und Verformung der gemessenen Rockingkurve analysiert,

die durch die Ausdehnung und Kompression des dünnen Kristalls verursacht wird. Der Verlauf des Schwerpunktes der Rockingkurve zeigt in diesen Experimenten eine dreieckige Struktur, wie in u.a. [13, 73] bei Experimenten an dünnen Goldfilmen berichtet wird. Auch in der Elektronenbeugung können solche Phänomene sichtbar werden. So berichtet M. Harb *et al* [29] von Modulationen der Beugungsintensität, die aufgrund von akustischen Wellen zustande kommen, an einkristallinen Silizium Proben in Transmissionselektronenbeugung. Ebenfalls zeigen vergleichbare Experimente an Aluminium [74, 75, 76] und Nickel [17] periodische Änderungen in der Beugungsintensität und Position der Rockingkurve. Generell sind diese Ergebnisse mit einem gewissen Widerspruch behaftet, da sowohl die Beugungsintensität als auch die Position eine Änderung aufgrund einer longitudinalen Welle senkrecht zu der Oberfläche zeigen, obwohl eine solche Bewegung bei senkrechtem Einfallen des Elektronenstrahls nicht sichtbar sein sollte. Eine vollständige Analyse analog zu der Röntgenbeugung kann im Prinzip durchgeführt werden, wenn auch in der Elektronenbeugung zeitaufgelöste Rockingkurven gemessen würden.

6.2 Anregung von Dichtwellen in Bismuth und Nickel

In den zeitaufgelösten Elektronenbeugungsexperimenten in Transmissionsgeometrie wurde auf ausgewählten Reflexen beider Materialien (Bismut und Nickel) eine Modulation beobachtet. Sie zeigt sich als eine periodische Änderung der Beugungsintensität dieser Reflexe nach der anfänglichen Streuintensitätsabnahme. Diese werden im Folgenden näher betrachtet.

Zunächst stehen die Beobachtungen an Bismut im Mittelpunkt. Wie im letzten Kapitel gesehen wurde, ist bei senkrechtem Einfall der Elektronen und im Mittel über alle Reflexe zu einem Netzebenenabstand keine eindeutige Modulation der transienten Streuintensitätsänderung zu beobachten. Daher wurde der Film gegenüber dem Elektronenstrahl gedreht, damit die Bewegung senkrecht zur Oberfläche

sichtbar wird.

In der Abbildung 6.1 sind die Beugungsintensitäten für zwei ausgewählte Reflexe des Bismut ((022) und $(0-2-2)$) als Funktion der Verzögerungszeit gezeigt, die bei gedrehter Probe ($\beta = 15^\circ$) mit einer Anregungsfluenz von etwa 2 mJ/cm^2 gemessen wurden.

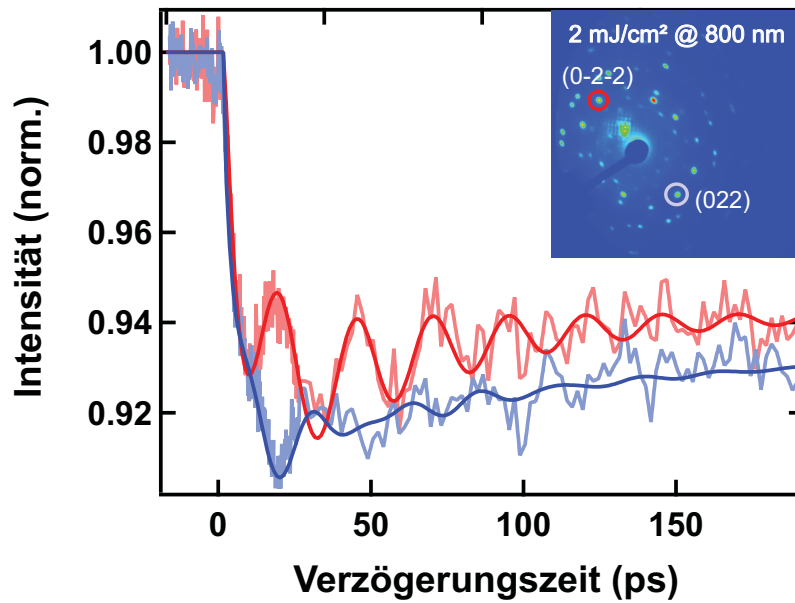


Abbildung 6.1: Beugungsintensität der um 15° um die y -Achse gedrehten 22 nm dicken Bismut-Probe als Funktion der Zeit für zwei gegenüberliegende Reflexe, die farblich im Beugungsbild markiert sind. Die Anregungsfluenz in diesem Experiment betrug 2 mJ/cm^2 . Die farbkraftigen durchgezogenen Linien verdeutlichen die in den Daten vorliegende Modulation.

Der Verlauf der Beugungsintensitätsänderung zeigt eine periodische Ab- und Zunahme im Bereich von $5 - 150 \text{ ps}$ nach der Anregung. Der Abstand zweier aufeinander folgender Maxima beträgt etwa 24 ps . Die experimentellen Daten wurden mit einer Funktion angepasst, die den initialen Einbruch und die Modulation für die rote Kurve gut wieder gibt. Bei dem Vergleich der beiden gezeigten Verläufe fällt auf, dass sie in der Periodizität gut übereinstimmen aber die relative Änderung der Streuintensität gegenläufig ist. Dieses Phänomen wird im folgenden Unterkapitel

näher beleuchtet.

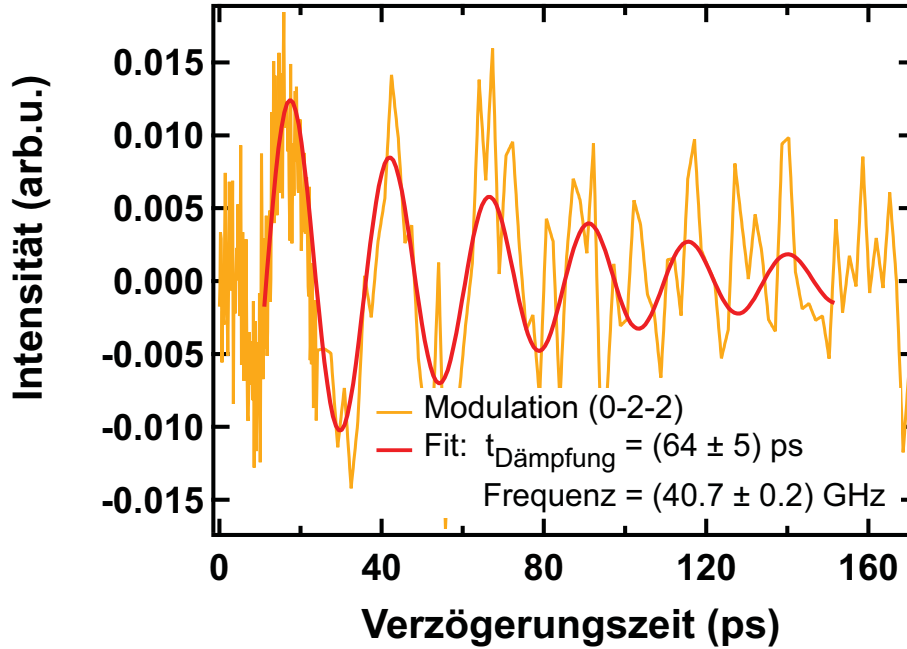


Abbildung 6.2: In der Abbildung ist die Amplitude der Modulation der Beugungsintensität des Bismut als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Aus der Anpassung mit einer gedämpften Sinusfunktion können die Dämpfung und die Frequenz der Modulation ermittelt werden.

Ein weiteres Merkmal der Modulation ist die Abnahme ihrer Amplitude. Diese ist nach etwa 100 ps , was in etwa vier Umläufen der Dichtwelle entspricht, nicht mehr deutlich zu erkennen. Um diese genauer untersuchen zu können, wurde der generelle zeitliche Abfall der Beugungsintensität im Mittel über die Modulation mit der Gleichung A.12 angepasst. Die Differenz der Beugungsintensität zu dieser Anpassung zeigt die Amplitude und Frequenz der beobachteten Modulation. In Abbildung 6.2 ist die Modulation des (022)-Reflexes in orange als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Aus einer Anpassung mit einer gedämpften Sinusfunktion an die Daten, wie sie in der roten durchgezogenen Linie in Abbildung 6.2 eingetragen ist, kann sowohl die Frequenz der Schwingung als auch die Zeitkonstante für die Dämpfung ermittelt werden. Die Zeitkonstante der Abnahme der Amplitude be-

trägt etwa 64 ps . Dies ist vergleichbar mit dem von G. Moriena *et al* berichteten Abklingzeit von $\approx 100\text{ ps}$ einer akustischen Welle mit der Auslenkung in (001) Richtung [77]. Die Frequenz ν_{Bi} der Modulation kann mit Hilfe der Anpassung zu etwa 40.7 GHz bestimmt werden. Die Dicke der Bismutprobe wurde beim Wachsen auf dem Substrat auf 22 nm festgelegt. Die Geschwindigkeit der Dichtwelle entspricht, wenn innerhalb einer Periode die doppelte Probendicke ($L = 44\text{ nm}$) zurückgelegt wird, $v_S = L \cdot \nu_{Bi} = 1790\text{ m/s}$. Dies entspricht in etwa dem Literaturwert der longitudinalen Schallgeschwindigkeit in Bismut, der mit 1972 m/s in [34, 78] angegeben wird. Da die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit auf der Größe der Probendicke basiert, kann die Abweichung der Werte durch eine Variation der Dicke bei Alterung der Probe zustande kommen. Da der Film zum Zeitpunkt der Experimente bereits mehrere Jahre in der Transmissionsbeugung Anwendung findet, kann es zu Alterungsprozessen gekommen sein, die dazu führten, dass die Dicke der Schicht abnahm. Es kann festgehalten werden, dass in Bismut bei Beugung an einer gedrehten Probe eine longitudinale Welle im Volumen als Änderung der Beugungsintensität zu Reflexen mit $l \neq 0$ beobachtet werden kann.

Nachdem nun die Beobachtungen an Bismut eingehend dargestellt wurden, wird im Folgenden die beobachtete Modulation in Nickel im Vordergrund stehen. Die Experimente, die an Nickel durchgeführt wurden, fanden bei senkrechter Inzidenz des Elektronenstrahls statt. In dieser Geometrie sollte die Beobachtung einer Modulation auf den dominanten $l = 0$ Reflexen aufgrund Änderung des Schwerpunktes der Rockingkurven durch eine longitudinale Welle nicht sichtbar sein. Allerdings wird durch die Welle auch die Form der Rockingkurve variiert, was zu Änderungen der Reflexintensität führen kann. Bei einer Anregungsfluenz von etwa 4 mJ/cm^2 ist es möglich diese in Nickel zu beobachten.

In Abbildung 6.3 ist die zeitliche Änderung der gemittelten Beugungsintensitäten der (200) (blau) und (220) (rot) Reflexe des Nickels bei senkrechter Elektronenin-

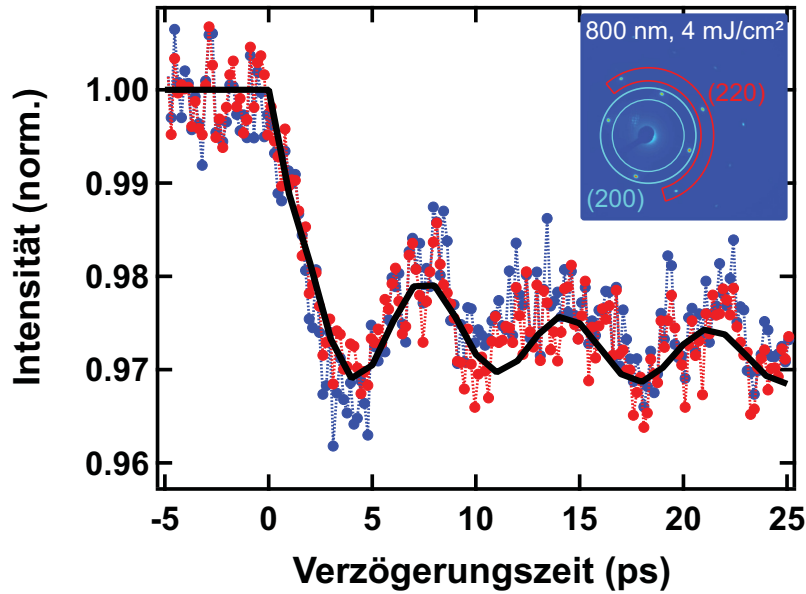


Abbildung 6.3: Aufgetragen sind die gemittelten Beugungsintensitäten der (200) und (220) Reflexe, wie im Beugungsbild gezeigt, des Nickel bei senkrechtem Einfall als Funktion der Verzögerungszeit. Die anregende Fluenz beträgt $\approx 4 \text{ mJ/cm}^2$. Die schwarze Linie dient zur Verdeutlichung der in den Daten enthaltenen Modulation.

zidenz und einer Anregungsfluenz von etwa 4 mJ/cm^2 gezeigt. Beim Vergleich der Zeitverläufe der Beugungsintensitäten unterschiedlicher Reflexe zum selben Netzebenenabstand fällt auf, dass die Modulationen hier in Phase sind, und daher als Mittel betrachtet werden können. Ebenfalls ist Streuintensitätsänderung von Reflexen zu unterschiedlichen Netzebenenabständen (siehe Abbildung 6.3) in Phase. So kann die Modulation aller experimentellen Daten in Abbildung 6.3 gut mit der schwarzen Linie wiedergegeben werden. In der Darstellung wurde ein Verzögerungszeitintervall bis hin zu 25 ps nach der Anregung gewählt, da die Modulation danach nicht mehr zu erkennen ist.

Zur Ermittlung der Frequenz und der Zeitkonstante der Dämpfung wird das gleiche Verfahren angewendet, wie bei der Auswertung der Bismutdaten. In Abbildung 6.4 ist die Differenz der Beugungsintensitätsänderung der (200)-Reflexe und einem Fit der mittleren zeitlichen Änderung nach Gleichung A.12 gezeigt. Die Frequenz

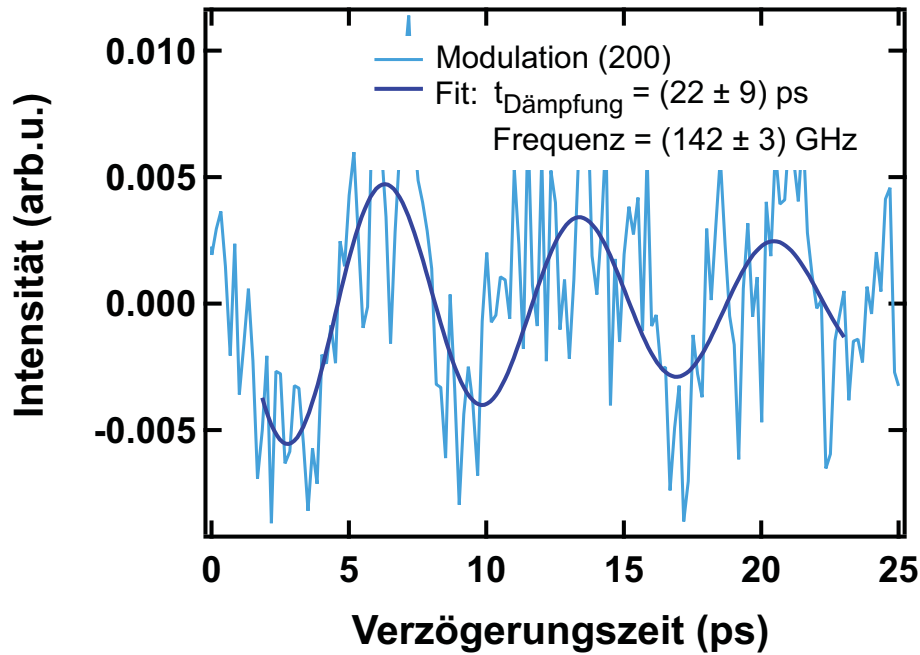


Abbildung 6.4: In der Abbildung ist die Amplitude der Modulation der Beugungsintensität des Nickel als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Aus der Anpassung einer gedämpften Sinusfunktion können die Dämpfung und die Frequenz der Modulation ermittelt werden.

ν_{Ni} des angepassten Sinus beträgt etwa 142 GHz . Die hieraus ermittelte Geschwindigkeit der Dichtewelle, bei einem zurückgelegten Weg von 40 nm ¹ während einer Periode, ist $v_S = 5680\text{ m/s}$. Die Schallgeschwindigkeit entspricht in etwa dem erwarteten Literaturwert von 6000 m/s [35] für eine longitudinale Welle in (001)-Richtung des Kristalls (senkrecht zur Oberfläche).

Die Zeitkonstante der zu sehenden Abnahme der Amplitude, die nach $\approx 25\text{ ps}$ oder etwa vier Umläufen nicht mehr zu erkennen eindeutig ist, beträgt 22 ps . Bemerkenswert ist, dass die Bewegung einer longitudinalen Welle im Kristalls auf Reflexen beobachtet wird, die eigentlich unabhängig von dieser sein sollten.

¹Die Probe wurde bei der Präparation auf eine Dicke von 20 nm gewachsen.

6.3 Theoretisches Modell des akustischen Strains in der Beugung

Das Ziel dieser theoretischen Überlegung ist es, die beobachtete Modulation zu erklären. Die Analyse der Daten hat gezeigt, dass es sich um eine longitudinale akustische Welle handelt. Daher brauchen lediglich Auslenkungen in z -Richtung beachtet werden, die durch eine gerichtete Bewegung bedingt sind. Die Ausbreitung der Dichtewelle erfolgt in die gleiche Richtung wie ihre Auslenkung. Die Auslenkung entspricht somit:

$$\mathbf{o}_{Strain}(t) = o_{Strain}(t) \mathbf{c}. \quad (6.1)$$

Hierin ist \mathbf{c} der Basisvektor des Gitters in z -Richtung.

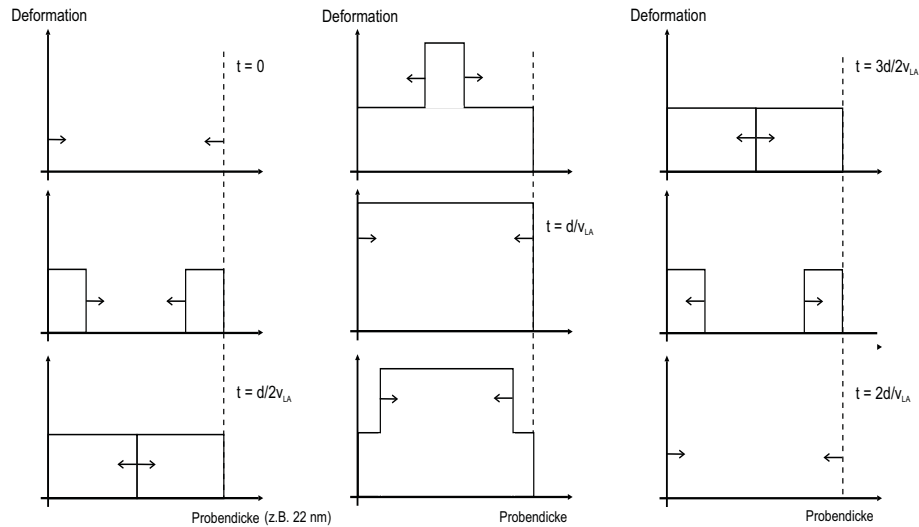


Abbildung 6.5: Die Abbildung zeigt schematisch die Ausbreitung einer Dichtewelle in einem Film, der freistehend ist. Die Periode der Bewegung ist durch die Ausbreitungsgeschwindigkeit und die doppelte Filmdicke bestimmt.

Diese kann näherungsweise mit einer Stufenfunktion beschrieben werden, und besteht aus Beiträgen, die von beiden freien Grenzflächen aus sich durch den Film der Dicke $L = Nc$ (Anzahl der Elementarzellen N mit einer Gitterkonstanten in

z -Richtung von c) mit der Geschwindigkeit v_S ausbreiten und an der gegenüberliegenden Grenzfläche unter Inversion des Vorzeichens der Auslenkung reflektiert werden. Dieses ist schematisch in Abbildung 6.5 zu sehen. Damit ergibt sich die folgende Definition für die Auslenkung $o_{Strain}(t)$, unter Berücksichtigung der zurückgelegten Netzebenen $n(t) = v_S t / c$.

$$o_{Strain}(t) = \begin{cases} o_1 & w \in [0, n(t)] \\ o_2(t) & w \in [n(t), N - n(t)] \\ o_1 & w \in [N - n(t), N] \end{cases} \quad (6.2)$$

mit $o_1 = o_{Strain}$

$$\text{und } o_2(t) = \begin{cases} 0 & n(t) \in [0, N/2 = Lc/2] \text{ oder } [N + N/2, 2N] \\ 2o_{Strain} & n(t) \in [N/2, N + N/2] \end{cases}$$

Die Variable w entspricht der Zählvariable des Gittervektors in z -Richtung. Die Auslenkung soll in Bruchteilen des zugehörigen Basisvektors des Gitters \mathbf{c} , der die Länge c hat, dargestellt werden $o_{Strain} = \delta wc$. Somit ist δ die relative Längenänderung des Gittervektors in z -Richtung (wc) und entspricht einem „Strain“.

Um zu beschreiben, wie sich eine Dichtewelle (Expansions- oder Kompressionswelle), die durch den Kristall läuft, auf die Beugungsintensität auswirkt, wird zunächst nach einem Ausdruck für die Streuamplitude A_{hkl} gesucht. Hierzu wird der Aufenthaltsort eines Atomes im Gitter, wie folgt, mit dem Translationsvektor \mathbf{R}_{uvw} , dem Ortsvektor der j Basisatome \mathbf{r}_j und der Auslenkung $\mathbf{o}_{Strain}(t)$ beschrieben,

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_{uvw} + \mathbf{r}_j + \mathbf{o}_{Strain}(t) \quad (6.3)$$

mit $\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$

$$\mathbf{r}_j = (r_x, r_y, r_z)$$

Den Impulsübertrag im Beugungsexperiment $\Delta\mathbf{k}$ ergibt sich aus dem reziproken

Gittervektor \mathbf{G}_{hkl} und der Fehlanpassung \mathbf{s} .

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{k} &= \mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s} \\ \text{mit } \mathbf{G}_{hkl} &= h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \\ \mathbf{s} &= (s_x, s_y, s_z)\end{aligned}\tag{6.4}$$

Die Kristalle beider verwendeter Probenmaterialien können mit einer Elementarzelle beschrieben, die \mathbf{c} bzw. \mathbf{C} entlang der z -Achse ausrichtet. Daher entspricht die z -Koordinate G_z des reziproken Gittervektors $l|\mathbf{C}| = l/c$. Des Weiteren wird eine Fehlanpassung parallel zur z -Achse berücksichtigt. Diese kann über Gleichung 4.5 ermittelt werden.

Somit ergibt sich die Streuamplitude eines (hkl) -Triple zu

$$A_{hkl} = \sum_{uvw} \sum_j e^{-i(\mathbf{R}_{uvw} + \mathbf{r}_j + \mathbf{o}_{Strain(t)}) \cdot (\mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s})}\tag{6.5}$$

Einsetzen von Gleichung 6.1

$$= \sum_j e^{-i(\mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s})} \cdot \sum_{uvw} e^{-i(\mathbf{R}_{uvw} + \mathbf{o}_{strain(t)}) \cdot (\mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s})}\tag{6.6}$$

$$\begin{aligned}&= \cdot \sum_j e^{-i(\mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s})} \cdot \sum_{uv} e^{-i2\pi(uh + vk)} \\ &\cdot \sum_{w=0}^N e^{-i(2\pi wl + wc s_z) - i o_{Strain(t)}(G_z + s_z)}.\end{aligned}\tag{6.7}$$

Einige der Elemente der Streuamplitude A_{hkl} sind bereits bekannt. Das erste Glied der Gleichung 6.6 gibt den Beitrag zur Streuamplitude an, der den Strukturfaktor widerspiegelt. Der bekannte Strukturfaktor wird durch die Berücksichtigung des Anregungsfehlers \mathbf{s} absenkt und ist bei Betrachtung eines festen Reflexes konstant.

Der zweite Teil der Gleichung 6.6 beschreibt in der Streuintensitätsbetrachtung einen modifizierten Gitterfaktor, der zu den bereits bekannten Rockingkurven führt. Er umfasst ebenfalls alle Information der Wirkung einer gerichteten Auslenkung auf die gestreute Amplitude bzw. die Reflexintensität.

Entlang der z -Achse des Kristalls existieren drei Bereiche unterschiedlicher Auslenkung, wie Gleichung 6.2 der Auslenkung zeigt und in Abbildung 6.5 dargestellt ist. Hierdurch kann die Summe über die gesamte Kristalldicke in drei Teilsummen gespalten werden. Die Amplitude der gestreuten Elektronen eines Reflexes beschreibt dann der folgende Zusammenhang.

$$\begin{aligned}
 A_{hkl} &= S_G \sum_{uv} e^{-i 2\pi(uh+vk)} \sum_{w=0}^N e^{-i (wc+o_{Strain}(t))(G_z+s_z)} \\
 &= S_G \sum_{uv} e^{-i 2\pi(uh+vk)} \left(\sum_{w=0}^{n(t)} e^{-i (wc+o_1)(G_z+s_z)} + \right. \\
 &\quad \left. \sum_{w=n(t)}^{N-n(t)} e^{-i (wc+o_2(t))(G_z+s_z)} + \sum_{w=N-n(t)}^N e^{-i (wc+o_1)(G_z+s_z)} \right) \quad (6.8)
 \end{aligned}$$

Die Summen können über geometrischen Reihen vereinfacht werden, wobei im Exponenten $y_i = \frac{(c+o_i/w)s_z+2\pi o_i l/wc}{2}$ substituiert wurde².

$$\begin{aligned}
 \sum_{w=n_1}^{n_2} e^{-2i w y_i} &\simeq e^{-2i n_1 y_i} \left(\sum_{w=0}^{\infty} e^{-2i w y_i} - e^{-2i (n_2-n_1) y_i} \sum_{w=0}^{\infty} e^{-2i w y_i} \right) \\
 &= \frac{(e^{-2i y_i n_1} - e^{-2i y_i n_2})}{1 - e^{-2i y_i}} \\
 &= \frac{\sin(y_i(n_2 - n_1))}{\sin(y_i)} e^{-i y_i(n_1+n_2-1)} \quad (6.9)
 \end{aligned}$$

Die Intensität eines Reflexes kann dann über den folgenden Zusammenhang beschrieben werden.

$$\begin{aligned}
 I_{hkl} &= S_G * \left(4 \cdot \cos^2((N - n(t))y_1) \frac{\sin^2(n(t)y_1)}{\sin^2(y_1)} + \frac{\sin^2((N - 2n(t))y_2)}{\sin^2(y_2)} \right. \\
 &\quad \left. + 4 \cos((N - n(t))y_1) \cos((N - 1)(y_2 - y_1)) \frac{\sin(n(t)y_1) \sin((N - 2n(t))y_2)}{\sin(y_1) \sin(y_2)} \right) \quad (6.10)
 \end{aligned}$$

Mit diesem Rüstzeug kann nun die Streuintensitätsänderung bestimmter Reflexe als Funktion von $n(t)$ im Modell berechnet werden. Hierbei wird auf die Unterschiede eingegangen die mit einer Beobachtung der $l = 0$ oder $l \neq 0$ -Reflexe einhergehen.

²Das Produkt $wcG_z = 2\pi lw$ liefert im Exponenten ein ganzzahliges Vielfaches von 2π und somit einen Faktor 1 zur Streuamplitude.

Die Auslenkung entlang der z -Achse bewirkt eine Modifikation der Form und der Position der Ellipsoide im reziproken Raum. Während eine Änderung der Form alle Ellipsoide betrifft, können die mit $l = 0$ keine Verschiebung erfahren.

Diese Verhalten kann beim Vergleich der in Abbildung 6.6 gezeigten Rockingkurven

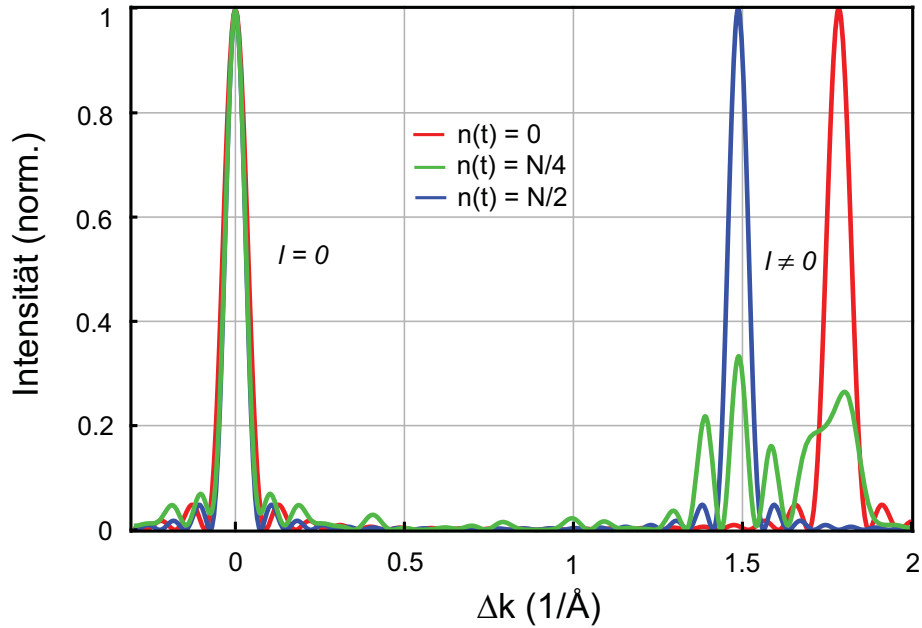


Abbildung 6.6: Dargestellt sind die normierten Rockingkurven eines $l = 0$ und $l \neq 0$ Reflexes als Funktion des Impulsübertrages bei der Beugung Δk . Die drei gezeigten Verläufe gehören zu drei Zeitpunkten der Ausbreitung der Dichtewelle ($n(t) = 0$ (rot), $n(t) = N/4$ (grün), $n(t) = N/2$ (blau)). Die eingesetzte Verzerrung ist zu Demonstrationszwecken zu $\delta = 0.2$ gewählt worden. Es ist zu erkennen, dass bei $l \neq 0$ eine Verschiebung zu $l = 0$, die konstant bei $\Delta k = 0$ bleibt, hin stattfindet. Durch die Ausbreitung der Dichtewelle verformen sich beide gezeigten Ordnungen.

gesehen werden. In der Abbildung sind die Rockingkurve einer $l = 0$ und einer weiteren höheren l Ordnung zu drei Zeitpunkten der Ausbreitung der Dichtewelle mit einer zu Demonstrationszwecken gewählten Auslenkung $\delta = 0.2$ gezeigt. Beim Vergleich der roten Kurve, bei der keine Auslenkung im Gitter vorliegt, mit der blauen Kurve, zu der die Dichtewelle die Hälfte der Kristalldicke zurückgelegt hat, ist die

Verlagerung der Schwerpunktes der Rockingkurve zu $l \neq 0$ deutlich zu erkennen. Die Kurve zu $l = 0$ hat keine Verschiebung erfahren. Bei einer genaueren Betrachtung hat sich aber ihre Breite verändert. Diese ist schmaler geworden. Die Auswirkung der Dichtwelle sollte, wie bei Betrachtung der Abbildung 6.6 erkennbar ist, auf den $l \neq 0$ -Reflexen größer sein, als bei den Reflexen zu $l = 0$ im selben Experiment.

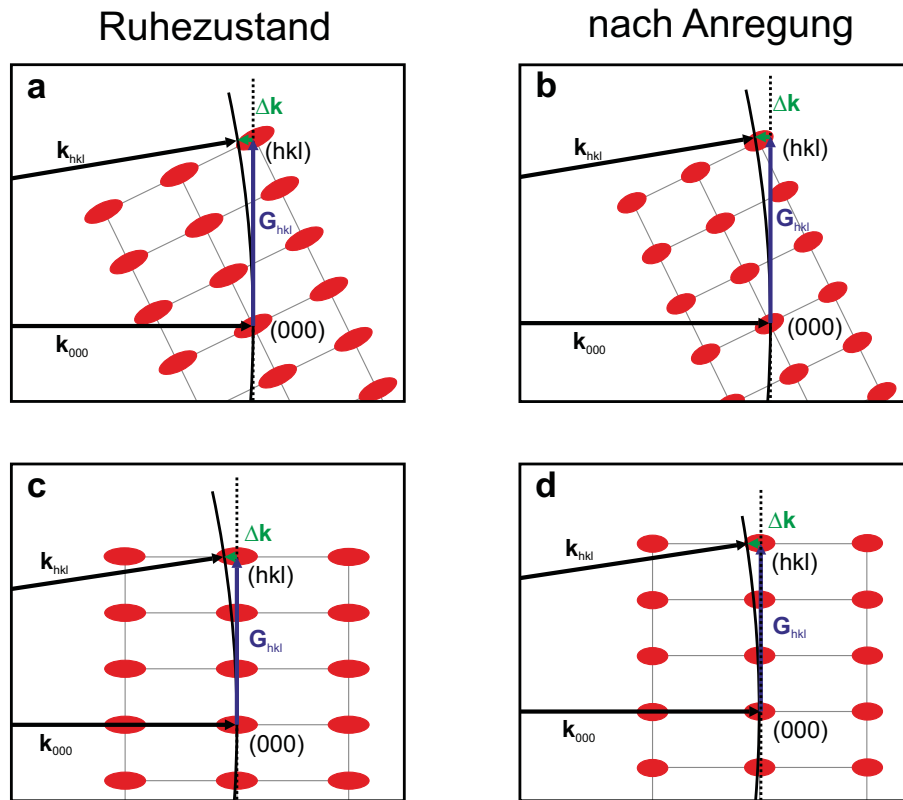


Abbildung 6.7: Gezeigt sind Skizzen der Beugungsbedingungen der Experimente bei gedrehter Probe (a und b) und bei senkrechter Inzidenz (c und d). Beim Vergleich der rechten und linken Abbildungen der gleichen Zeile fällt auf, dass die Beugungsbedingung in b besser erfüllt ist als in a, während die Verzerrung des Gitters von c nach d ein Absinken der Beugungsintensität mit sich bringt.

Die Gegenläufigkeit der Amplituden der Modulation bei Betrachtung einer Beugungsordnung mit $l = 0$, die sowohl im Experiment als auch in der Berechnung gesehen wird, hat ihren Ursprung in der Ausrichtung der Probe. In Abbildung 6.7

ist in dem Teil a die Ruheposition des reziproken Gitters im Falle der Transmissionsbeugung an einer gedrehten Probe, wie beim vorgestellten Experiment an Bismut, gezeigt. Durch die Neigung des Gitters schneidet die Ewaldkugel den Ellipsoiden zu einem $l \neq 0$ Reflex an einer Kante. Durch die Verzerrung bei der Anregung verändert sich das reziproke Gitter und damit die Beugungsbedingung, wie in Abbildung 6.7 b zu sehen ist. Nun wird die Beugungsbedingung besser erfüllt als zuvor und damit eine Zunahme der Streuintensität des zugehörigen Reflexes bewirkt. Der gegenüberliegende Ellipsoid des reziproken Gitters verändert durch die Anregung seine Position ebenfalls, nur dass dieser weiter aus der Beugungsbedingung heraus wandert. So kann eine Gegenläufigkeit und der Streuintensitätsanstieg aufgrund einer Dichtewelle zustande kommen.

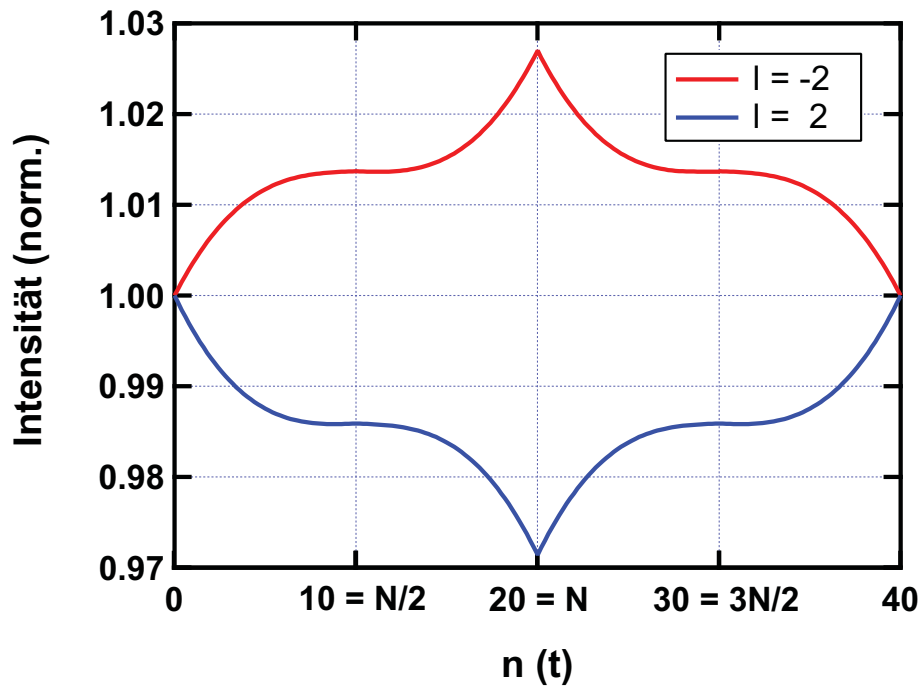


Abbildung 6.8: Dargestellt sind die normierten berechneten Streuintensitätsänderungen von Reflexen zu $l = 2$ und $l = -2$ als Funktion von $n(t)$. Die Periode der sich ausbildenden Modulation entspricht der doppelten gewählten Filmdicke ($2N$). Die berechnete Änderung der Streuintensitäten der beiden Ordnungen ist gegenläufig.

In Abbildung 6.8 ist die modellmäßig berechnete Streuintensitätsänderung, die auf die Streuintensität ohne Verzerrung normiert ist, für Reflexe mit $l = 2$ und $l = -2$ als Funktion des Parameters $n(t)$ aufgetragen. Die Anzahl der Elementarzellen beträgt $N = 20$. Es ist die auch im Experiment (siehe Abbildung 6.1) beobachtete Gegenläufigkeit der Streuintensitätsänderungen und ihre Periodizität zur zweifachen Probendicke ($n(t) = 2N = 40$) zu erkennen.

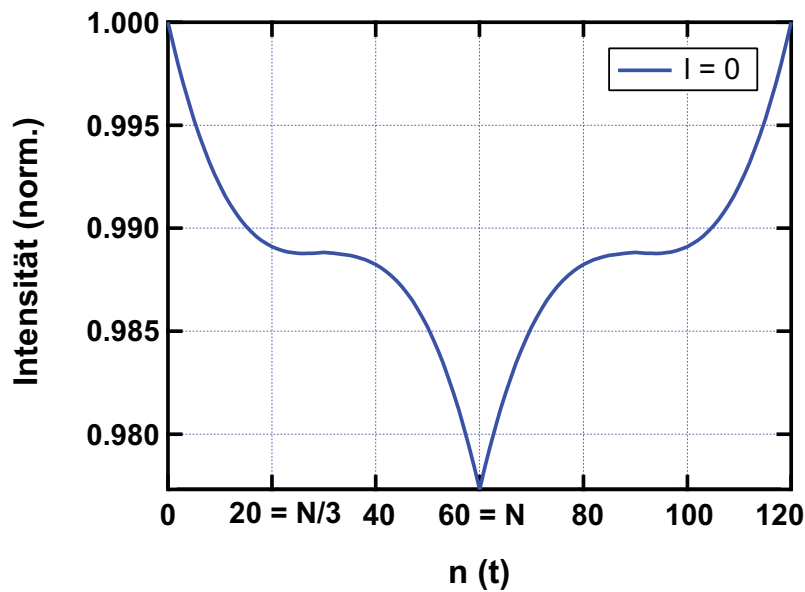


Abbildung 6.9: Gezeigt ist die normierte Streuintensitätsänderung eines $l = 0$ Reflexes als Funktion von $n(t)$. Die Periode der Modulation entspricht dem doppelten der gewählten Probendicke zur Berechnung.

Schließlich wird der Fall von senkrechter Inzidenz betrachtet, der bei den akustischen Experimente in Nickel vorlag. Die Bedingung der Beugung ist in Abbildung 6.7 c gezeigt. Wie zuvor erklärt bewirkt die Dichtewelle bei Ellipsoiden zu $l = 0$ eine Änderung des Profils der Rockingkurve und keine Verlagerung des Schwerpunktes dieser. Die Verformung des Ellipsoiden führt zu einer Änderung der Streuintensität, da, wie beim Vergleich der Abbildungen 6.7 c und d sichtbar wird, der Schnittpunkt der Ewaldkugel mit dem Ellipsoiden aus diesem heraus wandert, wenn der Ellip-

soid, wie die Berechnung vermuten lässt, schmaler wird. Die senkrechte Inzidenz der Elektronen zur Beobachtung der $l = 0$ Reflexe führt dazu, dass die Streuintensitätsänderungen aller Reflexe das gleiche Vorzeichen haben.

Eine Berechnung der Streuintensität für die Beugung, die dem hier diskutierten Fall $l = 0$ entspricht, die bei den Nickel-Experimenten beobachtet wurden (siehe Abbildung 6.3), ist in Abbildung 6.9 als Funktion von $n(t)$ gezeigt. Sie hat ebenfalls eine Periodizität der zweifachen Schichtdicke ($2N = 120$). Für alle Reflexe der $l = 0$ Ebene ergibt sich eine Absenkung der Beugungsintensität.

6.4 Zusammenfassung: Dichtewelle

	Bismut	Nickel
Reflexe	(022) artige	(200) artige
Anregungsfluenz (mJ/cm^2)	2	4
Streuintensitätsänderung (%)	3	1
Probendicke (nm) [N]	22 [≈ 20]	20 [≈ 60]
Modulationsfrequenz ν (GHz)	40.7	142
Schallgeschwindigkeit v_S (m/s)	1972	6000
v_S aus Messung (m/s)	1790	5700
Zeitkonstante der Dämpfung (ps)	64	22

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der experimentell gewonnenen Daten zur Streuintensitätsmodulation durch eine longitudinale Wellen in den untersuchten Proben Bismut und Nickel

Zusammenfassend kann man sagen, dass es mit der zeitaufgelösten Transmissionsselektronenbeugung möglich ist, Dichtewellen nach Kurzpuls-Laseranregung nachzuweisen und zu analysieren. Die vorgestellten Experimente an Nickel und Bismut sind bei unterschiedlichen Ausrichtungen der Probenfilme durchgeführt worden, so

dass sowohl der Einfluss einer Dichtewelle auf $l = 0$ und $l \neq 0$ Reflexe untersucht wurde. In beiden Experimenten wurden eine longitudinale Dichtewellen beobachtet. In Nickel hat die in der Intensität der Reflexe beobachtete Modulation eine höhere Frequenz, aufgrund der größeren Schallgeschwindigkeit ($v_{S,Bi} = 2 \text{ km/s}$ und $v_{S,Ni} = 6 \text{ km/s}$). Die Schichtdicke der Proben war in etwa gleich ($\approx 20 \text{ nm}$). Das Modell einer stufenförmigen Auslenkung spiegelt die Periodizität, die beobachtet wird, gut wieder. Auch das Vorzeichen der Streuintensitätsänderung (Anstieg oder Abfall) werden entsprechend wieder gegeben.

In den experimentellen Daten ist deutlich die Abnahme der Amplitude der Modulation der Streuintensitätsänderung für beide Materialien zu sehen. Nach etwa vier Durchgängen der Dichtewelle durch die Probenfilme kann die Modulation nicht mehr klar von den sonstigen Schwankungen im Beugungssignal unterschieden werden. Die ermittelten Zeitkonstanten der exponentiellen Amplitudenabnahme entsprechen der jeweiligen Dauer für diese Umläufe (Bi: $\approx 64 \text{ ps}$, Ni: $\approx 22 \text{ ps}$). Bemerkenswert ist, dass die Signatur einer transversalen Auslenkung, die in Bismut beobachtet und publiziert [47] und [77] wurde, ebenfalls auf der Zeitskala von 100 ps abklingt. Für die Amplitudenabnahme der Schwingung kommt zum Beispiel Anharmonizität in Frage, wie auch in [79] diskutiert worden ist.

Kapitel 7

Weitere Beobachtungen

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich einige beobachtete Phänomene der Streuintensitätsänderung nach Laseranregung behandelt wurden, zu denen eine plausible Interpretation gegeben werden konnte, sollen nun weitere Beobachtungen folgen, die noch nicht vollends erklärt werden konnten.

7.1 Zeitkonstanten der Anregung in Nickel

Zeitaufgelöste Beugungsexperimente wurden an 20 nm dicken Nickelfilmen, die ebenfalls eine einkristalline Struktur aufweisen und auf NaCl-Kristallen gewachsen wurden, durchgeführt. Hierbei wurde der Nickelfilm mit einer Fluenz von 4 mJ/cm^2 der fundamentalen des Lasersystems (800 nm) mit p-Polarisation angeregt. Die zuvor konstante Beugungsintensität der Reflexe nimmt mit der Anregung ab. In Abbildung 7.1 ist die normierte Beugungsintensität des (600) Reflexes des Nickels als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt. Die Zeitkonstante des gefalteten Monoexponentiellen Abfalls beträgt $\tau_A = 1.3\text{ ps}$. Auch für die weiteren Reflexe des Beugungsbildes können die Zeitkonstanten der Streuintensitätsabnahme ermittelt werden. Diese liegen im Bereich von $1 - 2\text{ ps}$ für die sichtbaren Beugungsordnungen.

Dies ist in Anbetracht der vorgestellten Ergebnisse an Bismut (etwa 3 ps) deutlich

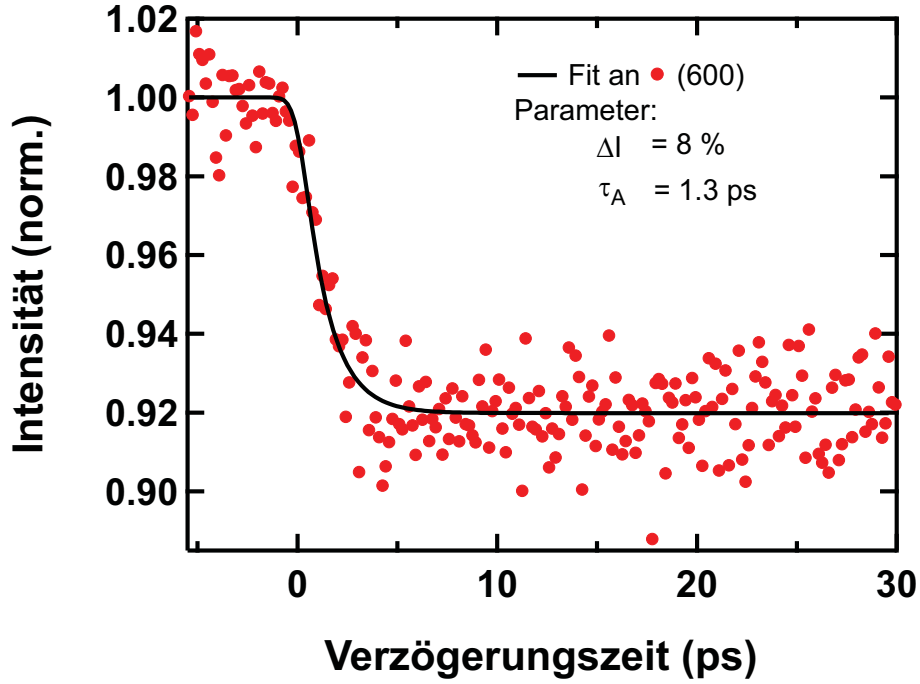


Abbildung 7.1: In dem Graphen sind ist die integrierte Streuintensität der gemittelten (600) Reflexe des Nickels als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Die Anpassung nach A.2 liefert eine Zeitkonstante für die Streuintensitätsabnahme von $\tau_A = 1.3$ ps.

schneller. Eine Möglichkeit, diesen Unterschied zu erklären ist, dass die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung aufgrund der größeren elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante in Nickel weitaus effektiver ist als in Bismut. Erste Näherungen der Theorie an die Elektronendynamik nach Laseranregung zeigen, dass die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante einen großen Einfluss auf die zu beobachtende Kopplungskonstante zwischen Elektronen und Phononen hat [80]. Um die hier aufgeworfene Frage des Unterschiedes zwischen Nickel und Bismut zu klären, bedarf es einer intensiveren theoretischen Berechnung. Da Nickel ein Ferromagnet ist, existiert für die beiden Spinorientierungen je eine eigene Zustandsdichte. Mit der Unterstützung durch eine Modellrechnung der Theorie könnte der Einfluss des magnetischen Freiheitsgrades auf die Gitteranregung untersucht werden und so vielleicht auch die offenen Frage, wie das Gitter in der Demagnetisierung mitwirkt, einen

Schritt weitgeklärt werden.

7.2 Einfluss der Gestalt der anregenden Laserpulse

In den durchgeführten Experimenten der zeitaufgelösten Elektronenbeugung wurden kurze Laserpulse zur Anregung der kristallinen Filme genutzt. Diese anregenden Pulse haben eine Pulsdauer, die im Bereich von einigen 10 fs liegt, und gegebenenfalls auch eine gewisse Frequenzmodulation.

Abbildung 7.2 zeigt die Streuintensitätsänderung der ordnungsgemittelten (200) und (400) Reflexe des Nickels bei einer Anregung mit 4 mJ/cm^2 als Funktion der Verzögerungszeit für zwei Experimente. Wie erwartet nimmt die Intensität der Reflexe ab dem Zeitpunkt der Anregung ab, aber die Größe dieser Abnahme unterscheidet sich. Beim Übergang von dem langen Anregepuls zum kürzeren nimmt die Intensitätsabnahme des (400) Reflexes um etwa 1% zu (5%–6%). Besonders deutlich ist die Änderung der relativen Streuintensitätsänderung zu sehen beim Vergleich der beiden Abbildungen. Das Verhältnis der Änderung der Streuintensitätsänderung bei Halbierung der Pulsdauer der Anregung beträgt etwa 20%. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei Bismut beobachtet.

Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass möglicherweise die Absorption der Strahlung durch das Material von Eigenschaften des anregenden Laserpulses abhängt, zum Beispiel von der Pulsdauer. Es unterstreicht, dass es für eine schlüssige Interpretation der Beugungsexperimente nötig ist, den anregenden Puls zu charakterisieren und so möglich während der Messung zu überwachen.

Die Ergebnisse, die hier gezeigt wurden, sind experimentell durch das Einbringen einer Glasplatte in den Strahlengang entstanden. Die Dispersion von Glas führt zu einer Verbreiterung und einer zusätzlichen Frequenzmodulation der Pulse. Ähnliche Beobachtungen konnten bei Variation der Kompression¹ gemacht werden. Eine

¹Durch eine Verlängerung oder Verkürzung des Abstands der Kompressorgitter zueinander können die Pulsdauer und die Frequenzmodulation der Laserpulse verändert werden.

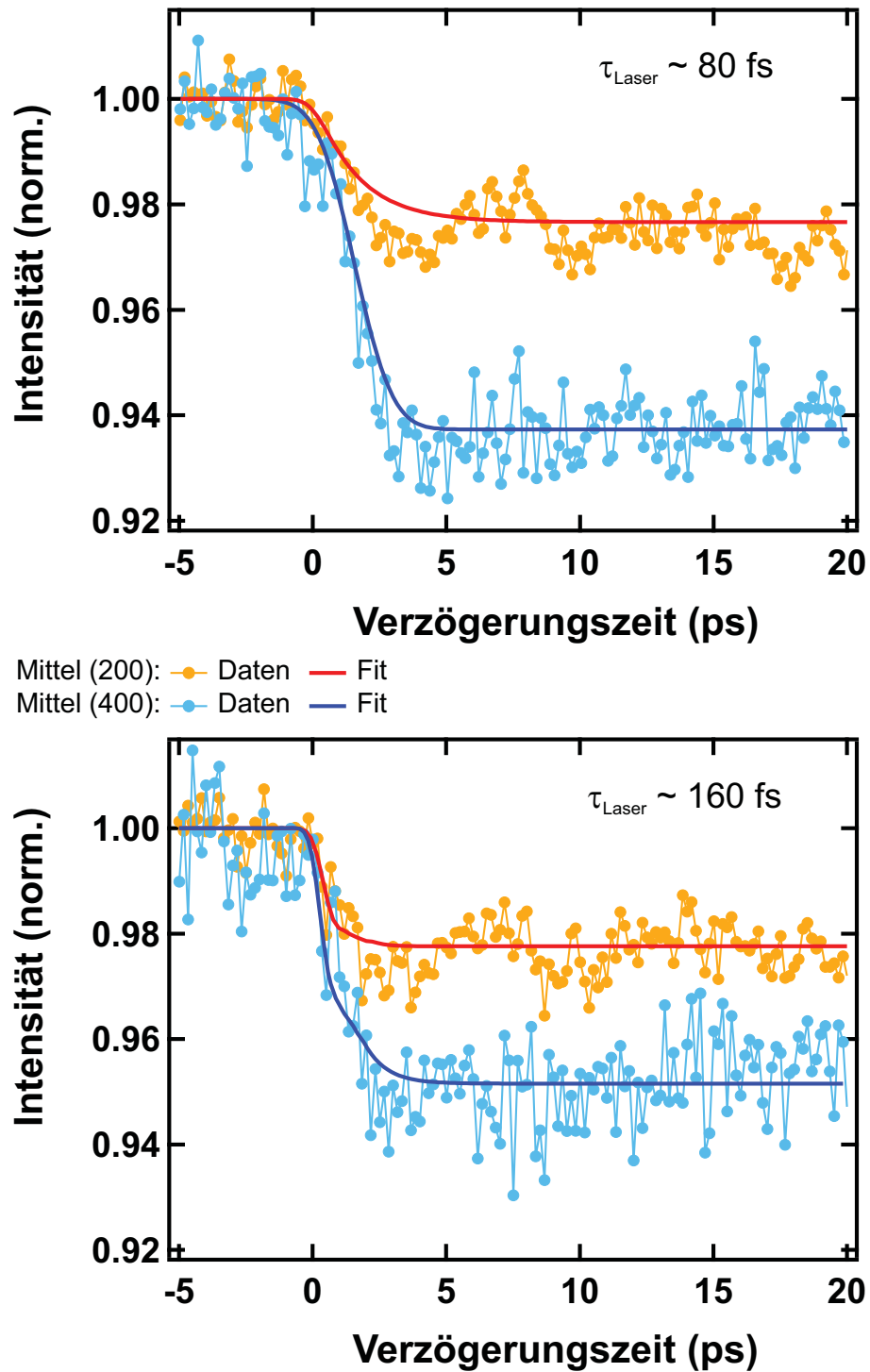


Abbildung 7.2: In den zwei Graphen sind die integrierten Intensitäten der gemittelten (220) und (400) Reflexe des Nickels als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Der Unterschied zwischen den Anregungen bestehend in der Dauer des anregenden Pulses.

Möglichkeit für das Zustandekommen der Pulsdauerabhängigkeit ist die nichtlineare Absorption. Bei gleicher Pulsenergie wird der kürzere, und damit intensivere Puls stärker oder schwächer absorbiert. Im letzteren Fall spricht man auch von einer Sättigung der Absorption.

Ein simples Experiment zeigt, ob die Absorption eines Materials von der Fluenz der einfallenden Strahlung abhängt. Hierbei wird das zu untersuchende Material durch den Brennpunkt einer Linse geschoben und dabei die Transmission durch den Film beobachtet. Wenn zum Beispiel die Absorption sättigt, so würde die Transmission zunehmen, wenn man die Probe im Strahlengang zu einer Stelle mit einem kleineren Strahlquerschnitt verschiebt. Nach einem solchen Verhalten wurde in Nickel gesucht.

In Abbildung 7.3 sind die Fluenz (a) und die Änderung der Transmission ($\Delta T/T_0$) (b) eines 30 nm Nickelfilm auf einem NaCl-Substrat und des Substrates selbst als Funktion der Messposition z aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Transmission durch Nickel im Fokuspunkt am größten ist. In in den Bereichen konstanter Transmission werden etwa 18 % (T_0) der eingestrahnten Leistung transmittiert. Die Änderung der Transmission ist nicht vollkommen symmetrisch zur Transmission im Fokuspunkt. Eine mögliche Ursache könnte eine Verschiebung des Abfragepunktes auf der Probe bei Bewegung entlang der z -Achse sein. Um auszuschließen, dass der beobachtete Effekt in der Transmission durch das Substrat der Probe bedingt ist, wurde eine solche Messung ebenfalls an einem unbeschichteten NaCl-Kristall durchgeführt. Das Ergebnis dieser ist in 7.3b) in blau dargestellt. Die Transmission des NaCl scheint unabhängig von z zu sein, und somit auch unabhängig von der eingestrahnten Fluenz. Daher kann geschlossen werden, dass die Transmission und damit auch die Absorption des Nickel von der Fluenz der eingestrahnten Pulse abhängt. Die maximale Änderung der Transmission beträgt hierbei 8%.

Dies ist in Abbildung 7.4 zu sehen, wo die Transmission der Nickelprobe als eine Funktion der eingestrahnten Fluenz aufgetragen ist. Ab einer Fluenz von etwa 4 mJ/cm^2 steigt die Transmission des Nickel an. Die ist ein Indiz für die Sättigung

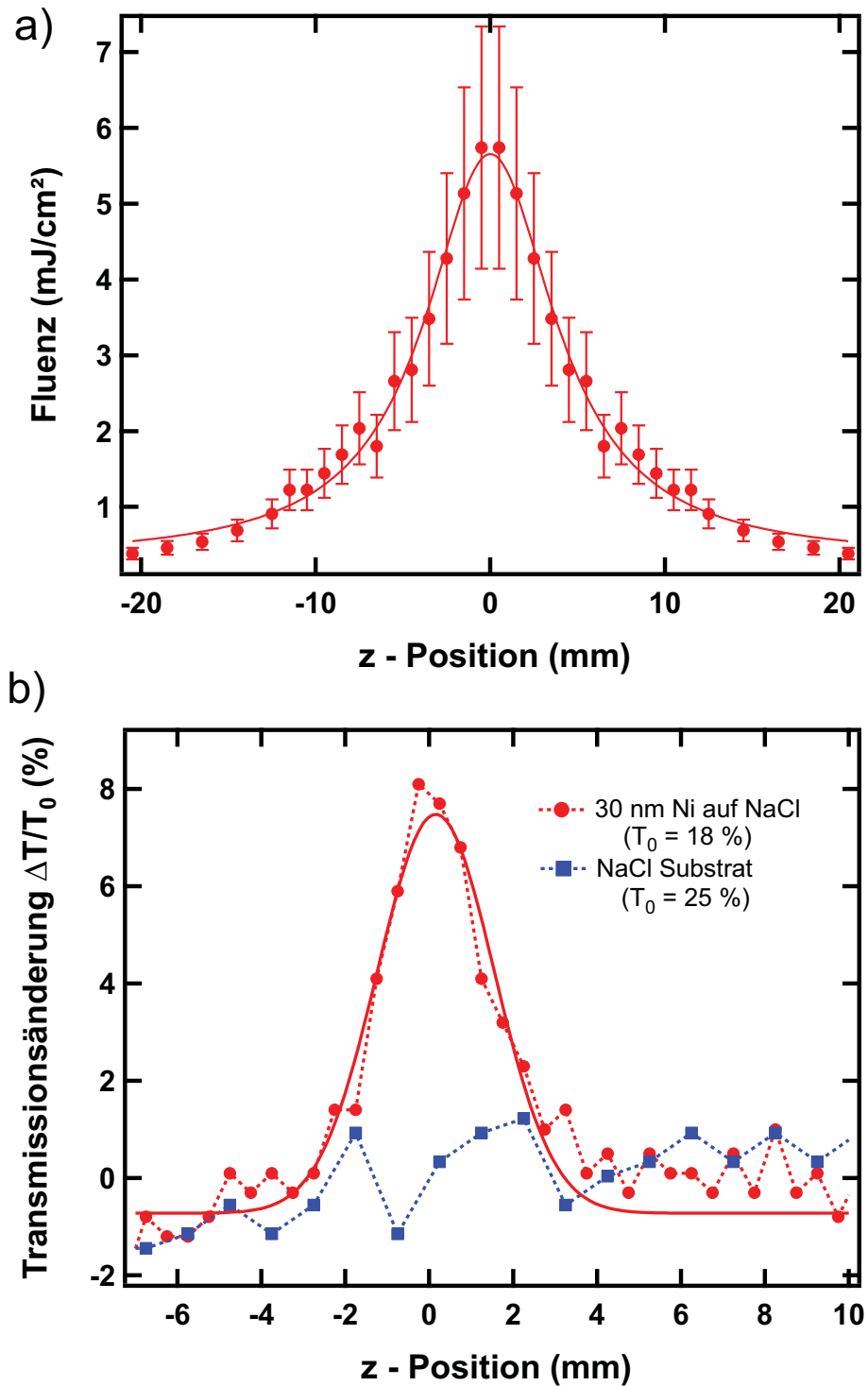


Abbildung 7.3: Die Abbildungen zeigen die eingestrahlte Fluenz auf und die Transmission durch (b) einen 30 nm dicken Nickelfilm, der sich auf dem NaCl-Substrat befindet, als Funktion der Messposition z ($z = 0$ ist die Position des Linsenfokus). Es ist zu sehen, dass die Transmission des Nickels mit zunehmender Fluenz größer wird.

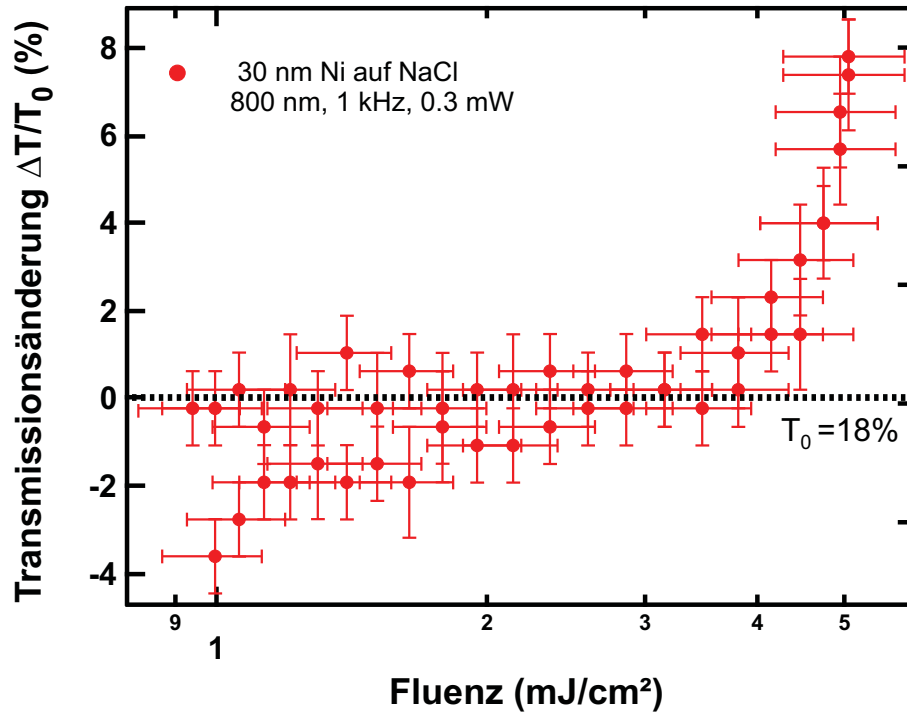


Abbildung 7.4: Es ist die Transmission durch einen 30 nm dicken Nickelfilm als Funktion der eingestrahlte Fluenz dargestellt. Die waagerechte Linie entspricht dem erwarteten Verhalten der Transmission, wenn keine nichtlinearen Effekte auftreten (T_0). Die Spaltung bei kleineren Fluenzen ist der Asymmetrie der gemessenen Transmission geschuldet. Ab einer Schwelle von $4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ wird die Abweichung deutlich, welche eine Sättigung der Absorption bedeutet.

der Absorption.

Zusammenfassend wird die Änderung in der Transmission mit der Änderung in der Größe der Abnahme der Beugungsintensität beim Wechsel der anregenden Intensität miteinander verglichen. Die Änderung in der Beugungsintensitätsänderung beträgt $\approx 20\%$, während die maximal beobachtete Änderung der Transmission bei $\approx 8\%$ liegt. Daher scheint die Sättigung der Absorption nicht allein Ursache des beobachteten Phänomens zu sein.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung der Resultate

In der vorliegenden Arbeit wurde die transiente Gitterdynamik nach Laseranregung untersucht. Besonderes Interesse galt Art und Zeitskala der Kopplung der elektronischen Anregung an das Gitter. Hierzu wurden zeitaufgelöste Beugungsexperimente an kristallinen Proben vorgestellt, die an zwei unabhängigen Aufbauten gewonnen wurden. Diese sind Experimente zur zeitaufgelösten Elektronenbeugung in Transmissions- (TED) und Reflexionsgeometrie (RHEED). Mit den im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Methoden ist es möglich, eine Interpretation der transienten Streuintensitätsänderungen nach Laseranregung vorzunehmen. Dies wurde hier an zeitaufgelösten Experimenten an Bismut und Nickel demonstriert.

Um die physikalischen Prozesse zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Verbesserungen der experimentellen Aufbauten begonnen. In Zusammenarbeit mit Annika Kalus wurde ein optischer Aufbau zur Schrägstellung der Pulsfronten der anregenden Laserpulse im RHEED-Experiment in das bestehende Experiment integriert. Es ist gelungen, die Zeitauflösung des RHEED-Experimentes auf etwa 1 ps zu verbessern. Die Prinzipiell erreichbare Verbesserung der Zeitauflösung wurde somit noch nicht ausgeschöpft [45, 81].

Ebenfalls wurde an dem Aufbau und der Inbetriebnahme eines 100 kHz Laserverstärkers mitgewirkt. Dieser kommt in der Transmissionsbeugung zum Einsatz. Ziel der Anwendung dieses Lasers ist es, zum einen die Zeitauflösung des Experimentes zu verbessern und zum anderen die statistischen Schwankungen zu minimieren. Aus ersten Experimenten mit diesem wurden die Elektronenpulse charakterisiert und erste statische Beugungsbilder aufgenommen. Diese zeigen eine weitere Abnahme der Breite der Streuintensitätsmaxima auf dem Detektor. Eine erste wurde durch eine stärkere Fokussierung der dritten Harmonischen und eine Vergrößerung des Bohrungsdurchmessers in der Anode erreicht. Im Beugungsbild wurden hierauf zahlreiche intensitätsschwächere Reflexe sichtbar.

Ein Weg zur Berechnung des Beugungsbildes einer kristallinen Probe für beliebige Orientierungen wurde vorgestellt, wobei die Berücksichtigung des Anregungsfehlers und der effektiven Breite der Rockingkurve auch Aussagen über die Intensitätsverhältnisse zulässt. Dies ermöglichte eine Interpretation der zum Teil komplexen Beugungsbilder und eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Reflexe. Zum Beispiel ergab sich, dass im Falle von (001)-orientierten Bismutfilmen aufgrund der großen effektiven Breite der Rockingkurve auch bei Einfall parallel zur (001)-Achse, $l = 2$ Reflexe mit geringer Intensität detektiert werden können.

Zur der Analyse der zeitabhängigen Streuintensitätsänderungen, die über Reflexen mit gleichem Streuvektor gemittelt wurde, wurde ein Verfahren entwickelt, dass es basierend auf dem Debye-Waller-Effekt ermöglicht die Auswirkungen atomarer Bewegungen im Kristall zu interpretieren. Mit diesem Verfahren können im Prinzip die mittleren quadratischen Auslenkungen parallel und senkrecht zur Oberfläche aus nur einem experimentellen Datensatz ermittelt werden.

Des Weiteren wurde ein Vergleich der Laseranregung des Volumens und der Oberfläche von Bismut vorgenommen. Die Anregung des Volumens erfolgt mit einer Zeitkonstante von etwa 3 ps über Wechselwirkung mit den laserangeregten Elektronen. In

einem weiteren Schritt erfolgt die Weitergabe der Energie an die Oberfläche mittels Phonon-Phonon-Streuung mit einer Zeitkonstanten der Anregung der mittleren quadratischen Auslenkung von 12 ps . Dies kann aus dem Vergleich zu einem oberflächenempfindlichen RHEED-Experiment an einem 8 nm dicken Bismutfilm auf Silizium, der mit vergleichbaren Fluenz angeregt wurde, geschlossen werden. Der beobachtete Unterschied in den absoluten Änderungen der Streuintensitäten in beiden Experimenten kann nicht allein mit den Unterschied der Impulsüberträge bei der Beugung erklärt werden. Als mögliche weitere Ursache kommt eine größere Auslenkung der Oberflächenatome in Frage.

Neben den durch das Aufheizen des Gitters verursachten Streuintensitätsänderungen (Debye-Waller-Effekt) wurden zusätzlich im ps -Zeitbereich periodische Modulationen der Beugungsintensität beobachtet. Die Frequenz dieser Modulationen legt dabei direkt nahe, dass longitudinale elastische Wellen, die entlang der Probennormalen propagieren, für diese Änderungen der Beugungsintensität verantwortlich sind. Basierend auf Überlegungen zur Änderung der Position und der Form der Rocking-Kurven aufgrund solcher akustischer Wellen konnte eine zumindest qualitative Beschreibung der beobachteten Modulationen der Beugungsintensität des Bismut und Nickel erfolgen.

Ebenfalls kann ein Dämpfung der Amplitude der Modulation beobachtet werden. Diese unterscheiden sich in den beiden untersuchten Materialien. Die Zeitkonstante der Abnahme der Amplitude der Modulation beträgt in Nickel $\approx 22\text{ ps}$ und in Bismut $\approx 64\text{ ps}$.

Aus den zeitaufgelösten Transmissionsbeugungsexperimenten an Nickel wurde die Zeitkonstante der Gitteranregung auf $1 - 2\text{ ps}$ bestimmt. Der Vergleich der transienten Streuintensitätsänderung zeigte, dass die Dauer des anregenden Pulses Einfluss auf die Änderung der Beugungsintensität hat. Dieser Effekt, dass kürzere Laserpulse zur Anregung eine größere Abnahme der Beugungsintensität zur Folge haben,

stimmt qualitativ mit der Beobachtung der Sättigung der Absorption in Nickel überein.

8.2 Ausblick

Die zeitaufgelöste Elektronenbeugung kann direkte Informationen über den zeitlichen Verlauf des Aufheizens des Gitters nach elektronischer Anregung liefern, dass heißt über die Transferrate von elektronischer Energie an das Gitter. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit an Bismut und Nickel demonstriert. Die Methode ist auf viele Materialien und Strukturen anwendbar. So können aus einem Vergleich des Aufheizverhaltens unterschiedlicher Materialien Rückschlüsse auf die Unterschiede in der Elektronen-Phonon-Wechselwirkung gezogen werden. Die Anwendung der Methode kann Einblick in die Kopplung des Gitters an temperaturabhängige Eigenschaften der Probe geben. Diese können zum Beispiel das magnetische Moment oder die Leitfähigkeit sein, die mit einer Strukturänderung einher gehen. Eine weitere interessante Materialklasse sind Invar-Legierungen, die einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Da die Ursache des Invar-Effektes noch nicht vollkommen verstanden ist, könnten zeitaufgelöste Beugungsexperimente einen Beitrag zu diesem Gebiet der Forschung liefern [82, 83]. Generell ist Transmissionsbeugung sensitiv auf Veränderungen im Volumen. Mit nanostrukturierten Proben könnten die Auswirkungen der Systemgröße auf das Verhalten der Gitteranregung und Abkühlung beobachtet werden. Dies könnte auch mit Blick auf die Anregung akustischer Wellen geschehen.

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Anregung der Oberfläche des Bismuts im Vergleich zum Volumen deutlich langsamer stattfindet. Dies wurde als ein Indiz für die Kopplung der Volumenmoden an die der Oberfläche gedeutet. Demnach erfolgt die Anregung von Oberflächenmoden indirekt über die Ankopplung an Volumenmoden. Dieses ist ein Beispiel für den Vergleich der volumen-

und oberflächenempfindlichen Beugung. Die erzielbaren Ergebnisse eines solchen Vergleiches sind von allgemeinerem Interesse. Als Beispiel sei hier die Katalyse genannt. Bei den chemischen Reaktionen, die bei der Katalyse an der Oberfläche eines Festkörpers stattfinden, fungieren die Phononenmoden des Volumen als Energiequelle [59, 60]. Hierzu könnten vergleichende Experimente an Substraten katalytischer Reaktionen erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit haben erste Experimente mit einem Laserverstärker mit höherer Wiederholrate (100 kHz) stattgefunden. Zur Verbesserung der Zeitauflösung sollten Pulse mit möglichst wenig Elektronen verwendet werden. Dies wirkt sich aber negativ auf die Statistik aus, da diese maßgeblich von der Anzahl der detektierten Elektronen abhängt. Bei einer Verwendung der Pulse mit einer Anzahl von etwa 160 Elektronen pro Puls würde bei einer typischen Messung eine statistisch bedingte Schwankung von unter 1% erwartet werden. Dies gilt es in weiteren Experimenten zu bestätigen und die resultierende Zeitauflösung zu bestimmen, so dass ein Kompromiss zwischen Zeitauflösung und statistischen Schwankungen der Streuintensität gefunden wird.

Die besprochenen Veränderungen durch den 100 kHz Laser betreffen lediglich die statistische Seite der Messungenauigkeit. Diese hat aber auch eine systematische Seite, die sich auf die Güte der Messdaten auswirkt. Für quantitative Aussagen über die Güte des Messwertes ist eine systematische Studie der möglichen Fehler erforderlich. Diese sollte bei den Schwankungen des verwendeten Lasers beginnen und die weiteren Auswirkungen dieser miteinbeziehen.

In den letzten Jahren haben einige Entwicklungen stattgefunden, die die Elektronenquellen und Zeitauflösung der Transmissionsbeugungsexperimente betreffen. So sind Elektronenquellen in Nutzung, die aus einer Spitze als Quelle bestehen. Aus dieser werden die Elektronen durch Feldüberhöhung bei Bestrahlung mit dem Laser ausgelöst und beschleunigt. Die Verwendung dieser Quellen hat den Vorteil, dass die

Quellgröße minimal ist, was zu einem Beugungsbild mit schmalen Reflexen und dadurch zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis führen kann. Sie wird bereits in Experimenten der zeitaufgelösten Elektronenbeugung verwendet [84].

Die Zeitauflösung der Beugungsexperimente kann durch Implementation eines Kompressors für die Elektronenpulse verbessert werden. Dies kann zum Beispiel über einen Radio-Frequenz-Kompressor geschehen. Dieser wird zum Beispiel verwendet um Elektronenpulse mit in der Größenordnung 10^6 Elektronen auf wenige 100 fs zu komprimieren, die eine Energie von etwa 100 keV haben [41, 42]. Zweckmäßiger in den vorhandenen Experimenten ist die Verwendung des in [43] vorgestellten Kompressors. Dieser legt an eine Spannungsrampe an einen Zylinder an, die durch einen Lichtpuls des Laser geschaltet wird. Mit diesem können Pulse von 26000 Elektronen bei den vorliegenden Spannungen auf unter 750 fs komprimiert werden. Durch die Komprimierung ist die Pulsdauer nicht mehr durch die gegenseitige Coulomb-Abstoßung der Elektronen begrenzt, wodurch bei Durchführung von weniger Messdurchgängen statistische Schwankungen erreicht würden, die in etwa denen der vorgestellten Experimente entsprechen, ohne dabei die Zeitauflösung zu beeinflussen. Somit kann die Aufnahmezeit einer Messreihe verkürzt werden.

Anhang A

Anhang

A.1 Herleitung zur Ermittlung der Absorbierten Flu- enz

Bei der Bestimmung der absorbierten Fluenz werden das Absorption- und Reflexionsvermögen von Bismut bei s-Polarisation berücksichtigt, ebenso wie der Querschnitt und die eingestrahlte Fluenz des anregenden optischen Pulses. Zur Bestimmung der Anregungsfluenz während der Messung wird die Breite des Strahlprofils auf der Strahlprofilkamera als Mittelwert d aus den Halbwertsbreiten der horizontalen und vertikalen Integration gewonnen als

$$F = E_0/d^2$$

mit der eingestrahlten Energie E_0 . Diese erste Näherung schätzt die Fluenz nach oben ab, sodass das Risiko einer Schädigung der Probe vermindert wird. Eine Korrektur kann über die Umrechnung des Radius aus der Halbwertsbreite zu der Breite eines Gaußprofils erfolgen. Hierzu wird die Breite durch den Faktor $2\sqrt{\ln(2)}$ geteilt, um den Radius des Strahlprofils zu erhalten. Die Änderung der Fluenz F zu F' wird dann beschrieben durch:

$$F' = \frac{E_0}{\pi(\frac{d^2}{4\ln(2)})} = \frac{E_0 4\ln(2)}{\pi d^2} = \frac{F \cdot 4\ln(2)}{\pi} \quad (\text{A.1})$$

Mit dieser Korrektur wurde ebenfalls der Übergang zu einem kreisförmigen Strahlprofil vorgenommen. Bei genauerer Analyse muss die Elongation des Profils in eine Richtung durch einen Einfallswinkel von 40° zur Probenoberfläche (50° zur Filmnormale) mit berücksichtigt werden. Aus dem Radius des Strahlprofils $r = d/2$ werden bei einem Einfallswinkel α zum Lot die Halbachsen einer Ellipse durch $a = r$ und $b = r/\cos(\alpha)$ beschrieben. Aus der während der Messung ermittelten Fluenz F kann über den folgenden Zusammenhang eine bessere Näherung F' gewonnen werden:

$$F'' = \frac{E_0}{\pi a \cdot b} = \frac{E_0 \cos(\alpha)}{\pi r^2} = F' \cdot \cos(\alpha) \quad (\text{A.2})$$

Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass alle Messungen des Strahlprofils und der Energie vor dem Eintritt in die Vakuumkammer mit dem Experiment erfolgen. Um die Fluenz an der Probe zu bestimmen, muss die Transmission durch die zwei Grenzflächen des Eintrittsfensters berücksichtigt werden. Diese besteht aus Quarzglas und führt zu einem weiteren Korrekturfaktor der eingetragenen Fluenz von $(0.97)^2$. Zur Bestimmung der absorbierten Fluenz der Probe werden ausserdem das Reflexionsvermögen R , die Transmittivität T und der Absorptionskoeffizient A benötigt. Diese Werte sind aus den folgenden Zusammenhängen über die Fresnelgleichungen ([85] S. 243) und dem 1/e Abfall der Streuintensität im Medium nach dem Beer'schen Gesetz ([85] S. 223) aus den komplexen Brechungsindizes $n' = n + ik$ bestimmbar:

$$R_{s-pol.} = \frac{(n_1 \cos(\alpha) - n_2 \cos(\beta))^2 + (k_1 \cos(\alpha) - k_2 \cos(\beta))^2}{(n_1 \cos(\alpha) + n_2 \cos(\beta))^2 + (k_1 \cos(\alpha) + k_2 \cos(\beta))^2} \quad (\text{A.3})$$

$$R_{p-pol.} = \frac{(n_2 \cos(\alpha) - n_1 \cos(\beta))^2 + (k_2 \cos(\alpha) - k_1 \cos(\beta))^2}{(n_2 \cos(\alpha) + n_1 \cos(\beta))^2 + (k_2 \cos(\alpha) + k_1 \cos(\beta))^2} \quad (\text{A.4})$$

$$T = 1 - R \quad (\text{A.5})$$

$$A = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} k \frac{L}{\cos(\beta)}\right) \quad (\text{A.6})$$

Die Größe β beschreibt den Öffnungswinkel zum Lot des Strahlweges in der Probe

mit $n_2 + ik_2$, L ist die Dicke des Filmes und λ die zentrale Wellenlänge des Pulses (800 nm). Die absorbierte Fluenz resultiert nach drei Materialdurchgängen nun über die folgende Bestimmungsgleichung:

$$F_{abs} = \left(\frac{F_0 \cos(\alpha) \cdot 0.97 \cdot 4 \ln(2)}{\pi} \cdot T \cdot A \right) (1 + R \cdot A(1 + R \cdot A)). \quad (\text{A.7})$$

A.2 Funktion zur Anpassung der transienten Streuintensität

Die transiente Änderung der Beugungsintensität eines Reflexes als Funktion der Verzögerungszeit kann mit einer Funktion dargestellt werden, die eine Faltung aus einem monoexponentiellen Abfall (Streuintensitätsabnahme durch die Anregung)

$$I(t) = I_0 - \Theta(t - t_0) \Delta I (1 - e^{-(t-t_0)/\tau_A}) \quad (\text{A.8})$$

und einem Gaußprofil der Abfrage

$$E(t) = e^{((t-t_0)/\tau_{Gau\beta})^2} \quad (\text{A.9})$$

ist. Die Funktionsgleichung der Anpassung hat die folgende Form:

$$\begin{aligned} I(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Delta I e^{\left(\frac{(t-t_0-\tau)^2}{\tau_{Gau\beta}^2}\right)} \cdot \left(I_0 - \Delta I \Theta(t - t_0) \left(1 - e^{\left(-\frac{t-t_0}{\tau_A}\right)} \right) \right) dt \\ &= I_0 - \frac{\Delta I}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{2\tau}{\tau_{Gau\beta}} \right) - e^{\left(-\frac{\tau}{\tau_A} + \frac{\tau_{Gau\beta}^2}{8\tau_A^2}\right)} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\tau_A \tau - \tau_{Gau\beta}}{\sqrt{2\tau_{Gau\beta}\tau_A}} \right) \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Wobei $\tau_{Gau\beta}$ die halbe $1/e$ -Breite des Gaußpulses in ps (mit $\tau_{FWHM} = 2\sqrt{\ln(2)}\tau_{Gau\beta}$ eingesetzt als volle Halbwertsbreite), τ_A die Zeitkonstante der Streuintensitätsänderung in ps , und ΔI die Größe der Streuintensitätsabnahme ist.

Um die transiente Änderung der gesamten Messzeit wieder zugeben, muss die Funktion der Streuintensität um einen exponentiellen Anstieg ergänzt werden.

$$I(t) = I_0 - \Theta(t - t_0) \Delta I (1 - e^{-(t-t_0)/\tau_A}) + \Theta(t - t_0) \Delta I_{Anstieg} (1 - e^{-(t-t_0)/\tau_{Anstieg}}) \quad (\text{A.11})$$

wobei $\Delta I_{Anstieg}$ die Größe und $\tau_{Anstieg}$ die Zeitkonstante der erneuten Streuintensitätszunahme wieder geben. Die Funktion die zur Faltung genutzt wird hat dann die folgende Gestalt.

$$\begin{aligned}
 I(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} E(t - \tau) * I(t) dt \\
 &= I_0 + \frac{1}{2} \left((\Delta I_{Anstieg} - \Delta I) \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{2\tau}{\tau_{Gau\beta}} \right) \right) \right. \\
 &\quad \left. - \Delta I e^{\left(-\frac{\tau}{\tau_A} + \frac{\tau_{Gau\beta}^2}{8\tau_A^2} \right)} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\tau_A \tau - \tau_{Gau\beta}}{\sqrt{2\tau_{Gau\beta}\tau_A}} \right) \right) \right. \\
 &\quad \left. + \Delta I_{Anstieg} e^{\left(-\frac{\tau}{\tau_{Anstieg}} + \frac{\tau_{Gau\beta}^2}{8\tau_{Anstieg}^2} \right)} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\tau_{Anstieg}\tau - \tau_{Gau\beta}}{\sqrt{2\tau_{Gau\beta}\tau_{Anstieg}}} \right) \right) \right)
 \end{aligned} \tag{A.12}$$

Literaturverzeichnis

- [1] H. Petek and S. Ogawa. Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals. *Progress in Surface Science*, 56(4):239–310, 1997.
- [2] L. Braicovich, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, G. van der Laan, E. Annese, and N.B. Brookes. Femtosecond Dynamics in Ferromagnetic Metals Investigated with Soft X-Ray Resonant Emission. *Phys. Rev. Lett.*, 95:267402, Dec 2005.
- [3] B. Koopmans. Spin dynamics: The ultimate view. *Nature Materials*, 6:1476–1122, 2007.
- [4] A.H. Zewail. 4D ultrafast electron diffraction, crystallography, and microscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, 57(1):65–103, 2006. PMID: 16599805.
- [5] S. Williamson, G. Mourou, and J.C.M. Li. Time-resolved Laser-induced phase transformation in Aluminium. *Phys. Rev. Lett.*, 52(26), 1984.
- [6] R. Ernstorfer, M. Harb, C.T. Hebeisen, G. Sciaini, T. Dartigalongue, I. Rajkovic, M. Ligges, D. von der Linde, Th. Payer, M. Horn-von Hoegen, F.-J. Meyer zu Heringdorf, S. Kruglik, and R.J.D. Miller. Atomic View of the Photoinduced Collapse of Gold and Bismuth. In P. Corkum, S. Silvestri, K.A. Nelson, E. Riedle, and R.W. Schoenlein, editors, *Ultrafast Phenomena XVI*, volume 92 of *Springer Series in Chemical Physics*, pages 113–115. Springer Berlin Heidelberg, 2009.

- [7] B.J. Siwick, J.R. Dwyer, R.E. Jordan, and R.J.D. Miller. An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction. *Science*, 302, 2003.
- [8] M. Harb, R. Ernstofer, T. Dartigalongue, C.T. Hebeisen, R.E. Jordan, and R.J.D. Miller. Carrier relaxation and lattice heating dynamics in Silicon revealed by femtosecond electron diffraction. *J. Phys. Chem. B*, 110(50), 2006.
- [9] I. Rajkovic. *Ultrafast Electron Diffraction Studies of Optically Excited Thin Bismuth Films*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2008.
- [10] M. Ligges, I. Rajkovic, P. Zhou, O. Posth, C. Hassel, G. Dumpich, and D. von der Linde. Observation of ultrafast lattice heating using time resolved electron diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 94:101910, 2009.
- [11] R.E.S. Peierls. More surprises in theoretical physics. *Princeton series in physics*, 1991. Princeton University Press, Princeton ,N.J.
- [12] E.S. Zijlstra, L.E. Díaz-sánchez, and M.E. Garcia. Comment on "Directly Observing Squeezed Phonon States with Femtosecond X-ray Diffraction". *Phys. Rev. Lett.*, 104:029601, 2010.
- [13] W. Lu. *Ultrafast time-resolved X-ray diffraction using an optimized laser-plasma based X-ray source*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2013.
- [14] D.M. Fritz, D.A. Reis, B. Adams, R.A. Akre, J. Arthur, C. Blome, P.H. Bucksbaum, A.L. Cavalieri, S. Engemann, S. Fahy, R.W. Falcone, P.H. Fuoss, K.J. Gaffney, M.J. George, J. Hajdu, M.P. Hertlein, P.B. Hillyard, M. Horn-von Hoegen, M. Kammler, J. Kaspar, R. Kienberger, P. Krejcik, S.H. Lee, A.M. Lindenberg, B. McFarland, D. Meyer, T. Montagne, É.D. Murray, A.J. Nelson, M. Nicoul, R. Pahl, J. Rudati, H. Schlarb, D.P. Siddons, K. Sokolowski-Tinten, Th. Tschentscher, D. von der Linde, and J.B. Hastings. Ultrafast Bond Softening in Bismuth: Mapping a Solid's Interatomic Potential with X-rays. *Science*, 315(5812):633–636, 2007.

-
- [15] M. Hase, M. Kitajima, S. Nakashima, and K. Mizoguchi. Dynamics of Coherent Anharmonic Phonons in Bismuth Using High Density Photoexcitation. *Phys. Rev. Lett.*, 88:067401, Jan 2002.
 - [16] I. Rajkovic, M. Ligges, P. Zhou, F.-J. Meyer zu Heringsdorf, M. Horn-von Hoegen, and D. von der Linde. Electron-phonon energy transfer in bismuth observed by ultrafast electron diffraction. *Ultrafast Phenomena XVI*, 2008.
 - [17] X. Wang, J.E. Clark, and J. Cao. Temperature dependence of electron-phonon thermalization and its correlation to ultrafast magnetism. *Phys. Rev. B*, 81:220301(R), 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.220301.
 - [18] X. Wang, S. Nie, J. Li, R. Clinite, M. Wartenbe, M. Martin, W. Liang, and J. Cao. Electronic Grüneisen Parameter and thermal expansion in ferromagnetic transition metal. *Appl. Phys. Lett.*, 92:121918, 2008. DOI: 10.1063/1.2902170.
 - [19] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3, Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Spektrum, 4 edition, 2010.
 - [20] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München Wien, 14 edition, 2006.
 - [21] N.W. Ashcroft and D.N. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007.
 - [22] B. Fultz and J.M. Howe. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer, 3rd edition, 2008.
 - [23] L. Reimer and H. Kohl. *Transmission Electron Microscopy*. Springer series in optical sciences 36. Springer, 5 edition, 2008.
 - [24] D.B. Williams. *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York and London, 1996.

- [25] C. Rullière. *Femtosecond laser Pulses, Principles and Experiments*. Springer, 2 edition, 2005.
- [26] M.P. Seah. Investiagtion of amorphous materials by electron diffraction - The effect of multiple scattering. *Ultramicroscopy*, 26, 1988.
- [27] I. Hernández-Calderón and H. Höchst. New method for the analysis of reflection high-energy electron diffraction: α -Sn(001) and InSb(001) surfaces. *Phys. Rev. B*, 27:4961–4965, Apr 1983.
- [28] D. Fausti, O.V. Misochko, and P.H.M. van Loosdrecht. Ultrafast photoinduced structure phase transition in antimony single crystals. *Phys. Rev. B*, 80:161207, Oct 2009.
- [29] M. Harb, R. Ernstofer, C.T. Hebeisen, G. Sciaini, W. Peng, T. Dartigalongue, M.A. Eriksson, M.G. Lagally, S.G. Kruglik, and R.J.D. Miller. Electronical driven sturcture changes in Silicon captured by femtosecond electron diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 2008.
- [30] T. Payer, I. Rajkovic, M. Ligges, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, and F.-J. Meyer zu Heringsdorf. Ultrathin epitaxially grown bismuth (111) membranes. *Appl. Phys. Lett.*, 93:093102, 2008.
- [31] G.V. Bunton and S. Weintroub. The thermal expansion of Antimony and Bismuth at low temperatures. *J. Phys. C (Solid st. Phys.)*, 2(2):116–123, 1969.
- [32] Ph. Hofmann. The surfaces of Bismuth: Structural and electronic properties. *Progress in Surface Science*, 81:191–245, 2006.
- [33] A. Janzen. *Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [34] Ch. Blome. *Untersuchung schneller Strukturänderungen mit Hilfe ultrakurzer Röntgenimpulse*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2003.

-
- [35] F. Kohlrausch. *Praktische Physik, Bände 1-3*. Teubner-Verlag, 24 edition, 1996.
- [36] P. Zhou, C. Streubühr, A. Kalus, T. Frigge, S. Wall, A. Hanisch-Blicharski, M. Kammler, M. Ligges, U. Bovensiepen, D. von der Linde, and M. Horn von Hoegen. Ultrafast time resolved reflection high energy electron diffraction with tilted pump pulse fronts. *EPJ Web of Conferences*, 41:10016, 2013.
- [37] C. Streubühr, A. Kalus, P. Zhou, M. Ligges, A. Hanisch-Blicharski, M. Kammler, U. Bovensiepen, M. Horn von Hoegen, and D. von der Linde. Comparing ultrafast surface and bulk heating using time-resolved electron diffraction. *Applied Physics Letters*, 104(16), 2014.
- [38] M. Ligges. *Untersuchung der schnellen Gitteraufheizung in dünnen (Halb-)Metallfilmen mit Hilfe zeitaufgelöster Elektronenbeugung*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2009.
- [39] B.J. Siwick, J.R. Dwyer, R.E. Jordan, and R.J.D. Miller. Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets. *J. Appl. Phys.*, 92(3), 2002.
- [40] B.J. Siwick. *Femtosecond electron diffraction studies of strongly-driven structural phase transition*. PhD thesis, University of Toronto, 2004.
- [41] E. Fill, L. Veisz, A. Apolonski, and F. Krausz. Sub-fs electron pulses for ultrafast electron diffraction. *New Journal of Physics*, 8(11):272, 2006.
- [42] M. Gao, H. Jean-Ruel, R.R. Cooney, J. Stampe, M. de Jong, M. Harb, G. Sciaini, G. Moriena, and R.J.D. Miller. Full characterization of RF compressed femtosecond electron pulses using ponderomotive scattering. *Opt. Express*, 20(11):12048–12058, May 2012.
- [43] G.H. Kassier, N. Erasmus, K. Haupt, I. Boshoff, R. Siegmund, S.M.M. Coelho, and H. Schwoerer. Photo-triggered pulsed cavity compressor for bright electron bunches in ultrafast electron diffraction. *Appl. Phys. B*, 109(2):249–257, 2012.

- [44] A. Hanisch-Blicharski. *Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen zur Untersuchung des ballistischen Wärmetransports in nanoskaligen Heterosystemen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2009.
- [45] P. Baum and A.H. Zewail. Breaking resolution limits in ultrafast electron diffraction and microscopy. *PNAS*, 103(44), 2006.
- [46] Die zugehörigen Experimente und die dargestellten Abbildungen sind in Zusammenarbeit mit Frau A. Kalus entstanden.
- [47] P. Zhou, C. Streubühr, M. Ligges, Th. Brazda, Th. Payer, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, and D. von der Linde. Transient anisotropy in the electron diffraction of femtosecond laser-excited Bismuth. *New Journal of Physics*, 14, 2012.
- [48] H. Boersch, O. Bostanjoglo, and H. Niedrig. Temperaturabhängigkeit der Transparenz dünner Schichten für schnelle Elektronen. *Zeitschrift für Physik*, 180(4):407–414, 1964.
- [49] H. Boersch, G. Jeschke, and D. Willasch. Temperature dependence of the electron diffraction intensities (1120) of bismuth in the case of anomalous electron transmission. *Physics Letters A*, 29(9):493 – 494, 1969.
- [50] W.W. Albrecht and H. Niedrig. Temperature Dependence of Dynamical Electron-Diffraction Intensities of Polycrystalline Foils. II. *Journ. Appl. Phys.*, 39(7):3166–3170, 1968.
- [51] T. Garl. *Ultrafast dynamics of coherent optical phonons*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, Paris, 2008.
- [52] K. Ishioka, M. Kitajiima, and O. V. Misochko. Temperature dependence of coherent A_{1g} and E_g phonons bismuth. *Journal of Appl. Phys.*, 100:093501, 2006.

-
- [53] G. Sciaini, M. Harb, S.G. Kruglik, T. Payer, C.T. Hebeisen, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Yamaguchi, M. Horn-von Hoegen, R. Ernstorfer, and R.J.D. Miller. Electronic acceleration of atomic motions and disordering in bismuth. *Nature*, 458, 2009.
- [54] Y. Giret, A. Gellé, and B. Arnaud. Entropy driven atomic motion in laser-excited bismuth. *Phys. Rev. Lett.*, 106:155503, 2011.
- [55] B. Arnaud and Y. Giret. Electron Cooling and Debye-Waller Effect in Photo-excited Bismuth. *Phys. Rev. Lett.*, 110:016405, 2013.
- [56] M. Ligges, I. Rajkovic, C. Streubühr, Th. Brazda, P. Zhou, O. Posth, C. Hassel, G. Dumpich, and D. von der Linde. Transient (000)-order attenuation effects in ultrafast transmission electron diffraction. *Journ. Appl. Phys.*, 109:063519, 2011.
- [57] G.Q. Huang and J. Yang. Surface lattice dynamics and electron-phonon interaction in ultrathin Bi(111) film. *J. Phys.: Condens. Matter*, 25:175004, 2013.
- [58] D. Boschetto, T. Garl, , and A. Rousse. Ultrafast dielectric function dynamics in bismuth. *Journal of Modern Optics*, 57(11):953–958, 2013.
- [59] M. Dell Ángela, T. Anniyev, M. Beye, R. Coffee, A. Föhlisch, J. Gladh, T. Kattayma, S. Kaya, O. Kurpin, J. LaRue, A. Møgelhøj, D. Nordlund, J.K. Nørskov, H. Öberg, H. Ogasawara, H. Öström, L.G.M. Petterson, W.F. Schlotter, J.A. Sellberg, F. Sorgenfrei, J.J. Turner, M. Wolf, W. Wurth, and A. Nielsson. Real-Time Observation of surface Bond Breaking with an X-ray laser. *Science*, 339:1302– 1305, 2013.
- [60] S. Sakong, P. Kratzer, X. Han, T. Balgar, and E. Hasselbrink. Isotope effects in the vibrational lifetime of hydrogen on germanium(100): Theory and experiment. *J. Chem. Phys.*, 131:124502, 2009. DOI:10.1063/1.3224121.

- [61] A. Janzen, B. Krenzer, P. Zhou, D. von der Linde, and M. Horn-von Hoegen. Ultrafast electron diffraction at surfaces after laser excitation. *Surf. Sci.*, 600:4094–4098, 2006.
- [62] A. Kalus, C. Streubühr, A. Hanisch-Blicharski, M. Ligges, P. Zhou, and M. Horn-von Hoegen. Delayed thermal excitation of surface atoms: ultrafast electron diffraction from Bi(111) upon fs-laser excitation. to be published.
- [63] L.E. Diaz-Sanchez, A.H. Romero, and X. Gonze. Phonon band structure and interatomic force constants for bismuth: Crucial role of spin-orbit interaction. *Phys. Rev. B*, 76:104302, 2007.
- [64] G. Tas and H.J. Maris. Picosecond ultrasonic study of phonon reflection from solid-liquid interfaces. *Phys. Rev. B*, 55(3):1852–1857, 1997.
- [65] M. van Kampen, J.T. Kohlhepp, W.J.M. de Jonge, B. Koopmans, and R. Coehoorn. Sub-picosecond electron and phonon dynamics in nickel. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:6823–6834, 2005. doi:10.1088/0953-8984/17/43/004.
- [66] S. L. Johnson, P. Beaud, E. Vorobeve, C. J. Milne, É. D. Murray, S. Fahy, and G. Ingold. Directly Observing Squeezed Phonon States with Femtosecond X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 102:175503, Apr 2009.
- [67] A. Bugayev, A. Esmail, M. Abdel-Fattah, and H.E. Elsayed-Ali. Coherent phonons in Bismuth film observed by ultrafast electron diffraction. *AIP Advanced*, 1:012117, 2001.
- [68] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Berger, S. Biermann, P. S. Cornaglia, A. Georges, and M. Wolf. Time Evolution of the Electronic Structure of $1T - TaS_2$ through the Insulator-Metal Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 97:067402, Aug 2006.
- [69] M. Eichberger, H. Schafer, M. Krumova, M. Beyer, J. Demsar, H. Berger, G. Moriena, and G. Sciaini und R.J.D. Miller. Snapshots of cooperative atomic

- motions in the optical suppression of charge density waves. *Nature*, 468:799–802, 2010. 10.1038/nature09539.
- [70] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Eisaki, and M. Wolf. Ultrafast Electron Relaxation in Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 99:197001, Nov 2007.
- [71] F. Carbone, D.-S. Yang, E. Giannini, and A.H. Zewail. Direct role of structural dynamics in electron-lattice coupling of superconducting cuprates. 105(51):20161–20166, 2008.
- [72] W. Lu, M. Nicoul, U. Shymanovich, A. Tarasevitch, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, D. von der Linde, and K. Sokolowski-Tinten. Extreme phonon softening in laser-excited Bismuth - towards an inverse Peierls-transition. In P. Fuoss T. Tschentscher B. Siwick A.M. Lindenberg, D. Reis, editor, *Ultrafast Processes in Materials Science*, number 1230E in MRS Symp. Proc., pages MM03–05, 2010.
- [73] Matthieu Nicoul, Uladzimir Shymanovich, Alexander Tarasevitch, Dietrich von der Linde, and Klaus Sokolowski-Tinten. Picosecond acoustic response of a laser-heated gold-film studied with time-resolved x-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 98(19):–, 2011.
- [74] H. Park, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, and J. Cao. Optical control of coherent lattice motions probed by FED. *J. Phys. Chem. B Letters*, 109, 2005.
- [75] H. Park, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, and J. Cao. Direct an real time probing of both coherent and thermal lattice motions. *solid state communications*, 136, 2005.
- [76] H. Park, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, and J. Cao. Mechanism of coherent acoustic phonon generation under nonequilibrium conditions. *Phys. Rev. B*, 72, 2005.

- [77] G. Moriena, M. Hada, G. Sciaini, J. Matsuo, and R.J.D. Miller. Femtosecond electron diffraction: Preparation and characterization of (110)-oriented bismuth films. *Journal of Applied Physics*, 111(4):–, 2012.
- [78] Y. Eckstein, A.W. Lawson, and D.H. Reneker. Elastic Constants of Bismuth. *Journal of Applied Physics*, 31(9):1534–1538, 1960.
- [79] A. Cavalleri, C. W. Siders, F. L. H. Brown, D. M. Leitner, C. Tóth, J. A. Squier, C. P. J. Barty, K. R. Wilson, K. Sokolowski-Tinten, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, and M. Kammler. Anharmonic Lattice Dynamics in Germanium Measured with Ultrafast X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 85:586–589, Jul 2000.
- [80] B. Y. Mueller and B. Rethfeld. Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions. *Phys. Rev. B*, 87:035139, Jan 2013.
- [81] P. Baum, D.-S. Yang, and A.H. Zewail. 4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction. 318(5851):788–792, 2007.
- [82] L.F. Huang, T.F. Cao, P.L. Gong, and Z. Zeng. Isotope effects on the vibrational, Invar, and Elinvar properties of pristine and hydrogenated graphene. *Solid State Communications*, 190(0):5 – 9, 2014.
- [83] E.F. Wassermann. The Invar problem. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 100:346 – 362, 1991.
- [84] M. Gulde, S. Schweda, G. Storeck, M. Maiti, H.K. Yu, A.M. Wodtke, S. Schäfer, and C. Ropers. Ultrafast low-energy electron diffraction in transmission resolves polymer/graphene superstructure dynamics. *Science*, 345(6193):200–204, 2014.
- [85] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*. Springer Spektrum, 6 edition, 2013.

Danksagung

Für die zielstrebige und gute wissenschaftliche Betreuung möchte ich Dr. Ping Zhou, Dr. Klaus Sokolowski-Tinten und Prof. em. Dr. Dietrich von der Linde danken. Mein Dank gilt ebenfalls Prof. Dr. Uwe Bovensiepen, der mir die Möglichkeit zur Promotion in seiner Arbeitsgruppe bot.

Für die Zusammenarbeit am RHEED-Experiment möchte ich Annika Kalus und dem Team der Betreuer auf Seiten der Arbeitsgruppen Bovensiepen und Horn-von Hoegen bedanken. An Thomas Payer und Dr. Frank J. Meyer-zu Heringdorf geht mein Dank für die Herstellung der verwendeten Bismut- und Nickelfilme.

Des Weiteren danke ich für die Diskussionen, Ideen und technische Unterstützung allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Bovensiepen der Universität Duisburg-Essen, in deren Mitte ich lernen und arbeiten durfte. Ebenfalls gilt mein Dank R. Volkov und Dr. J. Jayabalan.

An dieser Stelle will ich mich besonders bei Dustin Rothmann, Nora Streubühr, Kathrin Sauer, Ursula Streubühr und Michael Bodden-Streubühr für ihr Mitwirken und ihre Unterstützung in allen Lagen und Gemütszuständen bedanken. Für die Sorge um die notwendige „work-life-balance“ möchte ich all meinen Freunden und Verwandten herzlich danken.

Danke!